

## **Tratamento de Efluentes Têxteis por Processos Combinados de Oxidação Química e Biológica**

Carmen Susana de Deus Rodrigues

Licenciada em Engenharia Química (ramo de Tecnologias de Protecção  
Ambiental) pelo Instituto Superior de Engenharia do Porto

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto  
para obtenção do grau de Mestre em Engenharia do Ambiente  
(Área de especialização de Tratamento de Águas e Águas Residuais)

Sob a supervisão de:

Doutor Rui Alfredo da Rocha Boaventura

Doutor Luís Miguel Palma Madeira

Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Engenharia da  
Universidade do Porto

Porto, Abril de 2007

## **Agradecimentos**

A elaboração deste trabalho contou com a ajuda preciosa de diversas pessoas, às quais gostaria de agradecer:

Aos Professores Rui Boaventura e Miguel Madeira, pela permanente disponibilidade, orientação científica e ajuda, que se revelaram determinantes na execução desta tese.

Ao Mestre Luís Carlos pela ajuda no desenvolvimento do software e montagem do reactor biológico.

Ao Mestre Herney Ramirez, pela cedência da instalação para a realização dos ensaios de oxidação química e todo o apoio que me prestou.

Ao Sr. Armando Amaro da Erfoc – Acabamento Têxteis S.A. por facultar dados necessários ao desenvolvimento das experiências e ceder matéria-prima utilizada para realização do trabalho.

À ETAR de Rabada pela cedência da biomassa para o reactor biológico.

À Doutora Nídia Caetano, do departamento de Engenharia Química do ISEP, à Mestre Salomé Soares, do Laboratório de Catálise de Materiais da FEUP, e à Engenheira Patrícia Alves pela cedência de literatura e incentivo nas fases mais difíceis do trabalho.

À Engenheira Alberta Macedo, D. Maria do Céu, Engenheira Sílvia Faia, à Engenheira Liliana Pereira, ao Sr. Serafim e ao Sr. Sousa Vale do Laboratório de Ciências do Ambiente da FEUP, pela forma como me receberam e proporcionaram as melhores condições para a realização da parte experimental.

Gostaria de agradecer aos colegas do LSRE da FEUP, nomeadamente à Mestre Olga Freitas, à Engenheira Sílvia Santos, à Mestre Judite Vieira e ao Doutor Vitor Vilar pelo apoio e incentivo nas fases mais difíceis deste trabalho.

A todos que directamente ou indirectamente me apoiaram nos momentos mais difíceis.

## Resumo

Neste estudo avaliou-se a possibilidade de combinar a oxidação química com reagente de Fenton e a oxidação biológica em reactor sequencial descontínuo (SBR – *Sequential Batch Reactor*) no tratamento de efluentes de tingimento têxtil.

Iniciou-se este trabalho pela utilização da oxidação química com reagente de Fenton na degradação de uma solução do corante Vermelho Intenso Procion H-EXL gran (a 100 mg/L), determinando-se primeiramente o efeito isolado das variáveis pH, tempo de reacção, temperatura, concentração de ião ferroso e concentração de peróxido de hidrogénio, verificando-se que se obtinham melhores remoções de cor e de COT quando se utilizava um pH entre 3 e 3,5, temperatura de 50-70 °C, concentração de ião ferroso de 0,27 mM e concentração de peróxido de hidrogénio de 5,9-8,8 mM.

Posteriormente, e também com o objectivo de se determinarem as condições operatórias óptimas, avaliou-se a influência da temperatura, concentração de peróxido de hidrogénio e ião ferroso e das suas interacções na remoção de COT ao fim de 120 minutos de reacção e de remoção de cor ao fim de 15 e 120 minutos de reacção, fixando-se o pH em 3,5, utilizando-se para tal um planeamento experimental do tipo 2<sup>3</sup> com expansão. Conclui-se que se obtém um melhor ajuste do modelo aos resultados experimentais para a remoção de COT do que para a remoção de cor. O planeamento permitiu também concluir que para a remoção de COT a temperatura e a concentração de Fe<sup>2+</sup> apresentam significado estatístico, para a remoção de cor ao fim de 15 minutos só a temperatura é que apresenta significado estatístico e para a remoção de cor ao fim de 120 minutos de reacção nenhuma variável apresenta significado estatístico.

De seguida avaliou-se a influência da concentração de peróxido de hidrogénio (29,4-205,9 mM) e de ião ferroso (2,2-8,9 mM) na oxidação química de um efluente sintético, fixando-se o tempo de reacção de 120 minutos, o pH em 3,5 e a temperatura em 30 °C, tendo-se verificado que se obtinham melhores remoções de COT e de cor quando se utilizava uma concentração de peróxido de hidrogénio de 205,9 mM e uma concentração de ião ferroso de 8,9 mM.

No processo de oxidação química com reagente de Fenton do efluente têxtil sintético, determinou-se ainda a influência de diversas variáveis (temperatura, concentração de ião ferroso e concentração de peróxido de hidrogénio) e respectivas interacções. Para tal, aplicou-se um planeamento experimental do tipo 2<sup>3</sup> com expansão, fixando-se o

pH em 3,5 e o tempo de reacção em 30 minutos. Verificou-se que o modelo quadrático se ajusta bastante bem às respostas consideradas (remoção de COT, de cor e aumento de biodegradabilidade após 30 min). Nas condições óptimas consegue-se uma taxa de mineralização superior a 60% com remoção de cor quase total. Verificou-se ainda que para a remoção de COT e cor as variáveis que apresentam significado estatístico são a temperatura e a concentração de ião ferroso. Contudo, a concentração de peróxido de hidrogénio é também importante no que diz respeito ao aumento da biodegradabilidade.

Após os ensaios de oxidação química do efluente têxtil realizaram-se experiências de combinação da oxidação química e biológica em SBR. Realizaram-se duas experiências em que o efluente foi pré-tratado quimicamente nas condições que optimizam a remoção de cor e o aumento da biodegradabilidade, seguindo-se um tratamento biológico em SBR durante 15 ciclos. Com a combinação dos dois processos de tratamento obtiveram-se melhores resultados de remoção de matéria orgânica e de cor quando se utilizaram como condições operatórias para a oxidação química as que maximizam o aumento da biodegradabilidade. O processo combinado permitiu obter, nessas condições, uma eficiência global de remoção de carbono orgânico dissolvido de 90%, de CBO<sub>5</sub> de 96% e de cor de 97%. Se o tratamento biológico em SBR for aplicado directamente ao efluente têxtil, as remoções de carbono orgânico dissolvido, de CBO<sub>5</sub> e de cor ao fim de 15 ciclos não excedem os 29%, 36% e 64%, respectivamente.

## Summary

In this study, the possibility to combine chemical oxidation with Fenton reagent and biological oxidation in a Sequential Batch Reactor (SBR) for the treatment of a textile dyeing effluent was evaluated.

The work started with the use of chemical oxidation with Fenton reagent for red dye Procion H-EXL gran degradation (100 mg/L concentration), determining first the isolated effect of the variables pH, reaction time, temperature, ferrous ion concentration and hydrogen peroxide concentration. Higher colour and TOC removals were obtained when one used a pH between 3 and 3.5, a temperature of 50-70°C, a concentration of ferrous ion of 0.27 mM and a concentration of hydrogen peroxide of 5.9-8.8 mM.

Later, and with the aim of finding optimum operating conditions, it was evaluated the influence of the temperature, concentration of both hydrogen peroxide and ferrous ion and their interactions on the TOC removal after 120 minutes reaction, and on the colour removal after 15 and 120 minutes reaction, fixing the pH at 3.5 and using an experimental design of the type  $2^3$  with expansion. It was concluded that a better model fitting was obtained for TOC than for colour removal data. The design also allowed concluding that temperature and ferrous ion concentration have a statistical meaning concerning TOC removal, but for colour removal at the end of 15 minutes only the temperature is statistically significant, and for the colour removal at the end of 120 minutes none of the variables present any statistical significance.

The influence of hydrogen peroxide (29.4-205.9 mM) and ferrous ion (2.2-8.9 mM) was also evaluated in the chemical oxidation of a synthetic effluent, fixing the reaction time at 120 minutes, the pH at 3.5 and the temperature at 30°C. It was verified that the better TOC and colour removals were obtained when one used a concentration of hydrogen peroxide of 205.9 mM and a concentration of ferrous ion of 8.9 mM.

In the chemical oxidation of the synthetic effluent with Fenton reagent, the influence of several variables (temperature, ferrous ion concentration and hydrogen peroxide concentration), and their interactions, was determined. For such, a  $2^3$  experimental design with expansion was applied, fixing the pH at 3.5 and the reaction time at 30 minutes. It was verified that the quadratic model fits well the responses considered (TOC removal, colour removal and biodegradability increase after 30 min). In the optimum conditions, a mineralization degree above 60% was reached, with almost complete colour removal. It was also verified that for the TOC and colour removal the

variables that present a statistical meaning are the temperature and the ferrous ion concentration. However, the hydrogen peroxide concentration is also important in what concerns the biological degradation response.

After the chemical oxidation study of the textile effluent, experiments were performed to combine the chemical (Fenton's reagent) and biological oxidation in a SBR. Two experiments were carried out, where the effluent was chemically pre-treated in the conditions that optimize the colour removal and the increase of the biodegradability, followed by a biological treatment in SBR during 15 cycles. With the combination of the two treatment processes, the best results for the removal of organic matter and colour were obtained when using in the chemical oxidation the operating conditions that maximize the biological degradation. The combined process allowed to reach, in such conditions, overall removal efficiencies of 90%, 96% and 97% in what concerns dissolved organic carbon, BOD<sub>5</sub> and colour removal, respectively. If the SBR biological treatment is directly applied to the textile effluent, the dissolved organic carbon, BOD<sub>5</sub> and colour removal efficiencies after 15 cycles do not surpass 29%, 36% and 64%, respectively.

# Índice Geral

Agradecimentos	i
Resumo	ii
Summary	iv
Nomenclatura	xx
Capítulo 1 – Introdução	1
1.1 Enquadramento e Motivação	1
1.2 Caracterização do Sector Têxtil em Portugal	3
1.2.1 Economia do Sector Têxtil	3
1.2.2 Empresas Têxteis e Distribuição Geográfica em Portugal	4
1.2.3 Matérias-primas Processadas	6
1.2.4 Corantes Aplicados na Indústria Têxtil	9
1.2.5 Processo de Fabrico	11
1.2.6 Identificação e Caracterização dos Efluentes	12
1.2.7 Gestão dos Efluentes Líquidos Gerados	15
1.3 Tecnologias de Tratamento de Efluentes Têxteis	17
1.3.1 Oxidação Química com Reagente de Fenton	18
1.3.1.1 Cinética de Reacção	20
1.3.1.2 Eficiência e Velocidade de Reacção	21
1.3.1.3 Factores Controlantes de Reacção	21
1.3.1.4 Aplicação do Reagente de Fenton	24
1.3.1.5 Vantagens e Desvantagens do Reagente de Fenton	25
1.3.2 Tratamento Biológico	25
1.3.2.1 Metabolismo Microbiano	26
1.3.2.2 Via Catabólica	26
1.3.2.3 Microrganismos	27
1.3.2.4 Crescimento Microbiano	28
1.3.2.5 Reactor Descontínuo Sequencial (SBR)	32
1.3.3 Processos Combinados de Oxidação Química Avançada e Biológica em SBR	34
Capítulo 2 – Materiais e Métodos	39
2.1 Efluente Têxtil	39
2.1.1 Corantes	40
2.1.2 Produtos Auxiliares de Tingimento	40

2.2 Métodos Analíticos	41
2.2.1 Determinação da Cor	42
2.2.2 Outras Determinações	42
2.3 Procedimento Experimental	42
2.3.1 Oxidação Química com Reagente de Fenton	42
2.3.2 Oxidação Biológica em SBR	44
Capítulo 3 – Oxidação Química do Corante com Reagente de Fenton	46
3.1 Paragem da Reacção	46
3.2 Ensaio Preliminar - Efeito das Condições Operatórias na Remoção de Cor e de COT	50
3.3 Influência da Presença de Peróxido de Hidrogénio e do Ião Ferroso	51
3.4 Planeamento Experimental	53
3.4.1 Influência do pH	53
3.4.2 Influência do Tempo de Reacção	56
3.4.3 Influência da Temperatura	58
3.4.4 Influência da Concentração de Ião Ferroso	60
3.4.5 Influência da Concentração de Peróxido de Hidrogénio	62
3.4.6 Plano Factorial Tipo $2^3$ com Expansão (Desenho Composto Centrado - DCC)	64
Capítulo 4 – Oxidação Química do Efluente Têxtil com Reagente de Fenton	72
4.1 Oxidação da Água Residual com Reagente de Fenton	73
4.1.1 Efeito da Concentração de Ião Ferroso	73
4.1.2 Efeito da Concentração de Peróxido de Hidrogénio	76
4.1.3 Desenho Factorial $2^3$ com Expansão	78
Capítulo 5 – Tratamento do Efluente Têxtil	87
5.1 Tratamento Biológico do Efluente Têxtil em SBR	87
5.2 Oxidação Química e Biológica em SBR	91
Capítulo 6 – Conclusões e Sugestões para Trabalho Futuro	98
6.1 Conclusões	98
6.2 Sugestões para Trabalho Futuro	101
Referências Bibliográficas	102



Apêndice A	107
Apêndice B	111
Apêndice C	114
Apêndice D	120
Apêndice E	128
Apêndice F	162
Apêndice G	189
Apêndice H	195

## Índice de Tabelas

### Capítulo 1

Tabela 1.1 – Distribuição da matéria-prima processada por subsector.	7
Tabela 1.2 – Distribuição percentual por tipo de matéria-prima utilizada.	8
Tabela 1.3 – Percentagem de empresas que processam os diferentes tipos de matéria-prima.	8
Tabela 1.4 – Tipo de corantes aplicados no tingimento das diferentes fibras, vantagens e inconvenientes.	10
Tabela 1.5 – Estimativa do grau de fixação e rejeição para diversas combinações corante / fibra.	11
Tabela 1.6 – Caracterização dos efluentes gerados nas diversas etapas da indústria processadora de algodão.	13
Tabela 1.7 – Caracterização média do efluente global produzido pelas indústrias do Vale do Ave.	14
Tabela 1.8 – Valores limites de emissão e valores máximos admissíveis para descarga dos efluentes do sector têxtil.	15
Tabela 1.9 – Medidas preventivas para a redução da carga poluente de efluentes líquidos.	17

### Capítulo 2

Tabela 2.1 – Produtos utilizados no tingimento de algodão e respectivas quantidades.	39
Tabela 2.2 – Percentagem rejeitada e concentração de cada produto na água residual.	40
Tabela 2.3 – Propriedades dos produtos auxiliares ao tingimento.	41

### Capítulo 3

Tabela 3.1 – Níveis dos parâmetros estudados no planeamento experimental 2 <sup>3</sup> expandido.	65
Tabela 3.2 – Planeamento dos ensaios e respectivas respostas.	65
Tabela 3.3 – Teste de Variância e de Ajuste do modelo quadrático para a remoção de COT (t = 120 min).	67
Tabela 3.4 – Teste de Variância e de Ajuste do modelo quadrático para a remoção de cor ao fim de 15 minutos de reacção.	67
Tabela 3.5 – Teste de Variância e de Ajuste do modelo quadrático para a remoção de cor ao fim de 120 minutos de reacção.	68
Tabela 3.6 – Resultados da regressão do modelo para a remoção de COT (t = 120	68

min).	
Tabela 3.7 – Resultados da regressão do modelo para a remoção de cor ao fim de 15 minutos.	69
Tabela 3.8 – Resultados da regressão do modelo para a remoção de cor ao fim de 120 minutos.	69
Capítulo 4	
Tabela 4.1 – Caracterização físico-química do efluente e valores limites de emissão e máximos admissíveis.	72
Tabela 4.2 – Níveis dos parâmetros estudados para o desenho factorial.	78
Tabela 4.3 – Planeamento dos ensaios e respectivas respostas.	79
Tabela 4.4 – Teste de Variância e de Ajuste do modelo quadrático para a percentagem de remoção de COT.	80
Tabela 4.5 – Teste de Variância e de Ajuste do modelo quadrático para a percentagem de remoção de cor.	80
Tabela 4.6 – Teste de Variância e de Ajuste do modelo quadrático para a biodegradabilidade.	81
Tabela 4.7 – Resultados da regressão do modelo para a remoção de COT do efluente.	81
Tabela 4.8 – Resultados da regressão do modelo para a remoção de cor do efluente.	82
Tabela 4.9 – Resultados da regressão do modelo para a biodegradabilidade do efluente.	82
Capítulo 5	
Tabela 5.1 – Caracterização físico-química do efluente têxtil.	87
Tabela 5.2 – Resultados da oxidação com reagente de Fenton.	92
Apêndice E	
Tabela E.1 – Valores de absorvância e de remoção de cor no reactor.	129
Tabela E.2 – Valores de absorvância e respectiva remoção de cor após paragem da reacção.	130
Tabela E.3 – Evolução da absorvância e remoção de cor no reactor.	131
Tabela E.4 – COT e percentagem de remoção durante a reacção.	131
Tabela E.5 – Evolução ao longo do tempo da absorvância a 560 nm e razão $A/A_0$ .	132
Tabela E.6 – Valores de COT e respectiva razão $COT/COT_0$ durante a reacção.	133
Tabela E.7 – Evolução da absorvância e remoção de cor nos ensaios a diferentes valores de pH do meio.	135

Tabela E.8 – Valores de COT e percentagem de remoção ao longo do tempo para pH 2.	136
Tabela E.9 – Valores de COT e percentagem de remoção ao longo do tempo para pH 3.	136
Tabela E.10 – Valores de COT e percentagem de remoção ao longo do tempo para pH 3,5.	137
Tabela E.11 – Valores de COT e percentagem de remoção ao longo do tempo para pH 4.	137
Tabela E.12 – Valores de COT e percentagem de remoção ao longo do tempo para pH 5	158
Tabela E.13 – Valores obtidos da absorvância e respectiva percentagem de remoção de cor ao longo do processo oxidativo	141
Tabela E.14 – Valores de COT e respectivas percentagens de remoção durante a oxidação a pH 3.	142
Tabela E.15 – Valores de COT e percentagem de remoção ao longo do tempo de reacção a pH 3,5.	142
Tabela E.16 – Valores da absorvânciada e respectivas percentagens de remoção da cor no processo oxidativo a diferentes temperaturas.	144
Tabela E.17 – Valores de COT e percentagem de remoção para o ensaio a 20 °C.	145
Tabela E.18 – Valores de COT e percentagem de remoção para o ensaio a 30 ° C.	145
Tabela E.19 – Valores de COT e respectiva percentagem de remoção para o ensaio a 50 °C.	146
Tabela E.20 – Valores de COT e percentagem de remoção para o ensaio a 70 °C.	146
Tabela E.21 – Valores de COT e percentagem de remoção ao longo da reacção para a concentração de $\text{Fe}^{2+}$ de 0,13 mM.	149
Tabela E.22 – Valores de COT e respectiva percentagem de remoção para a concentração de $\text{Fe}^{2+}$ de 0,27 mM.	149
Tabela E.23 – Valores de COT e respectiva percentagem de remoção para a concentração de $\text{Fe}^{2+}$ de 0,54 mM.	150
Tabela E.24 – Valores de COT e respectiva percentagem de remoção para a concentração de $\text{Fe}^{2+}$ de 1,1 mM.	150
Tabela E.25 – Valores da absorvância e remoções de cor na oxidação com reagente de Fenton para diferentes concentrações de $\text{Fe}^{2+}$ .	151
Tabela E.26 – Valores da absorvância e remoções de cor na oxidação com reagente de Fenton para diferentes concentrações de peróxido de hidrogénio.	154
Tabela E.27 – Valores de COT e respectiva percentagem de remoção ao longo da	

reação para a concentração de $\text{H}_2\text{O}_2$ de 2,9 mM.	155
Tabela E.28 – Valores obtidos de COT e respectiva percentagem de remoção para a concentração de $\text{H}_2\text{O}_2$ de 5,9 mM.	155
Tabela E.29 – Valores obtidos de COT e respectiva percentagem de remoção para a concentração de $\text{H}_2\text{O}_2$ de 8,8 mM.	156
Tabela E.30 – Valores obtidos de COT e respectiva percentagem de remoção para a concentração de $\text{H}_2\text{O}_2$ de 11,8 mM.	156
Tabela E.31 – Valores obtidos de COT e respectiva percentagem de remoção para a concentração de $\text{H}_2\text{O}_2$ de 17,6 mM.	157
Tabela E.32 – Valores de COT (120 min) e de absorvância (15 e 120 min) obtidos nos diferentes ensaios do planeamento experimental.	160
Apêndice F	
Tabela F.1 – Valores de absorvância e respectiva percentagem de remoção de cor para as diversas concentrações de ião ferroso estudadas.	163
Tabela F.2 – Valores de COT e respectivas remoções para a concentração de ião ferroso de 2,2 mM.	164
Tabela F.3 – Valores de COT e respectivas remoções para a concentração de ião ferroso de 4,5 mM.	164
Tabela F.4 – Valores de COT e respectivas remoções para a concentração de ião ferroso de 6,3 mM.	165
Tabela F.5 – Valores de COT e respectivas remoções para a concentração de ião ferroso de 8,9 mM.	165
Tabela F.6 – Valores de absorvância e respectiva percentagem de remoção de cor para as diversas concentrações de peróxido de hidrogénio estudadas.	168
Tabela F.7 – Valores de COT e respectivas remoções para a concentração de peróxido de hidrogénio de 29,4 mM.	168
Tabela F.8 – Valores de COT e respectivas remoções para a concentração de peróxido de hidrogénio de 88,2 mM.	169
Tabela F.9 – Valores de COT e respectivas remoções para a concentração de peróxido de hidrogénio de 147,0 mM.	169
Tabela F.10 – Valores de COT e respectivas remoções para a concentração de peróxido de hidrogénio de 205,9 mM.	170
Tabela F.11 – Valores de COT e de absorvância obtidos nos diferentes ensaios do desenho experimental ( $t = 30$ min).	173
Tabela F.12 – Valores de percentagem de oxigénio dissolvido e respectiva	

concentração nas amostras 1 - 4 do planeamento factorial.	174
Tabela F.13 – Valores de percentagem de oxigénio dissolvido e respectiva concentração nas amostras 5 - 8 do planeamento factorial.	175
Tabela F.14 – Valores de percentagem de oxigénio dissolvido e a respectiva concentração nas amostras 9 – E1 do planeamento factoria	176
Tabela F.15 – Valores de percentagem de oxigénio dissolvido e respectiva concentração nas amostras E2 – E5 do planeamento factorial.	177
Tabela F.16 – Valores de percentagem de oxigénio dissolvido e respectiva concentração na amostra E6 do planeamento factorial.	178
Tabela F.17 – Valores das constantes cinéticas de consumo de oxigénio.	187
Apêndice G	
Tabela G.1 – Resultados obtidos de absorvância, SST, SSV, COD, CBO <sub>5</sub> , e velocidades de consumo de carbono para o efluente tal e qual.	190
Tabela G.2 – Resultados obtidos no tratamento biológico do efluente pré-tratado nas condições da 1ª experiência.	192
Tabela G.3 – Resultados obtidos no tratamento biológico do efluente pré-tratado nas condições da 2ª experiência.	193

## Índice de Figuras

### Capítulo 1

Figura 1.1 – Empresas pertencentes ao CAE 17 e 18 (grupo 182) em Portugal.	4
Figura 1.2 – Percentagem de trabalhadores da CAE 17 e da CAE 18 (grupo 182).	5
Figura 1.3 – Distribuição geográfica das empresas: (a) – Portugal Continental; (b) – Madeira; (c) – Açores.	6
Figura 1.4 – Diagrama do processo com as correntes de efluentes e resíduos sólidos.	12
Figura 1.5 – Esquema de tratamento do SIDVA.	16
Figura 1.6 – Perfil típico de pH durante a reacção de Fenton.	22
Figura 1.7 – Curva de crescimento microbiano.	29
Figura 1.8 – Representação esquemática das fases operatórias de um sistema SBR.	33
Figura 1.9 – Esquema da instalação do novo modelo de SBR.	38

### Capítulo 2

Figura 2.1 – Imagens da instalação usada para oxidação com reagente de Fenton.	43
Figura 2.2 – Imagens da instalação do SBR.	45

### Capítulo 3

Figura 3.1 – Picos de CT na determinação de COT após paragem da reacção com hidróxido de sódio.	47
Figura 3.2 – Evolução da remoção de cor ao longo da oxidação.	48
Figura 3.3 – Comparação da remoção de cor no reactor e após a adição de sulfito de sódio.	49
Figura 3.4 – Aspecto da solução: a) de corante, b) após oxidação química.	49
Figura 3.5 – Evolução da remoção de cor ao longo do período de reacção.	50
Figura 3.6 – Percentagem de remoção de COT ao longo da reacção.	51
Figura 3.7 – Evolução temporal da razão $A/A_0$ .	52
Figura 3.8 – Variação da razão $COT/COT_0$ ao longo da reacção.	52
Figura 3.9 – Efeito do pH remoção cor ao longo do período de reacção.	55
Figura 3.10 – Avaliação do efeito do pH na remoção de COT ao longo da oxidação.	55
Figura 3.11 – Aspecto da solução: a) corante; b) após adição de $H_2O_2$ ; c) após 120 minutos de oxidação com Reagente de Fenton.	56
Figura 3.12 – Variação da remoção de cor ao longo do processo oxidativo com reagente de Fenton.	57
Figura 3.13 – Variação da remoção de COT com o tempo de reacção.	58

Figura 3.14 – Variação da remoção de cor com o tempo de reacção para as diferentes temperaturas testadas.	59
Figura 3.15 – Evolução temporal da remoção de COT para as temperaturas estudadas.	60
Figura 3.16 – Variação temporal da remoção de COT (%) para as diferentes concentrações de ferro estudadas.	61
Figura 3.17 – Evolução temporal da percentagem de remoção de cor para as diferentes concentrações de ião ferroso utilizadas.	62
Figura 3.18 – Aspecto da solução turva num ensaio com concentração elevada de ferro.	62
Figura 3.19 – Variação da percentagem de remoção de cor ao longo do processo oxidativo para diferentes concentrações de peróxido de hidrogénio. <sup>XIII</sup>	63
Figura 3.20 – Evolução temporal da remoção de COT para as concentrações de peróxido de hidrogénio estudadas.	64
Figura 3.21 – Variação da remoção de COT com a temperatura e com a concentração de ião ferroso no processo de oxidação com reagente de Fenton.	70
Figura 3.22 – Variação da remoção de Cor ao fim de 15 minutos de reacção com a temperatura no processo oxidativo.	71

#### Capítulo 4

Figura 4.1 – Evolução temporal da percentagem de remoção de COT para as diferentes concentrações de ião ferroso estudadas.	74
Figura 4.2 – Variação da remoção de cor com o tempo de oxidação para as diversas concentrações de $\text{Fe}^{2+}$ .	75
Figura 4.3 – Aspecto da solução: a) água residual; b) água residual após ajuste a pH 3,5; c) após adição de $\text{Fe}^{2+}$ e $\text{H}_2\text{O}_2$ , d) após 120 minutos de reacção.	76
Figura 4.4 – Evolução da remoção de COT ao longo do tempo para as diferentes concentrações de $\text{H}_2\text{O}_2$ .	77
Figura 4.5 – Evolução temporal da remoção de cor das diferentes concentrações de $\text{H}_2\text{O}_2$ .	77
Figura 4.6 – Superfície de resposta para a variação da remoção de COT com a temperatura e concentração de ião ferroso, no processo de oxidação do efluente têxtil com reagente de Fenton.	83
Figura 4.7 – Superfície de resposta para a variação da remoção de cor com a temperatura e concentração de ião ferroso, no processo de oxidação do efluente têxtil com reagente de Fenton.	84
Figura 4.8 – Superfície de resposta da biodegradabilidade ( $k'$ ) para a oxidação do	



efluente têxtil com reagente de Fenton, mantendo uma variável no nível zero e variando as outras duas.	85
Capítulo 5	
Figura 5.1 – Teor de SST no efluente descarregado no final de cada ciclo do SBR.	88
Figura 5.2 – Evolução da absorvância a 520 nm por ciclo.	88
Figura 5.3 – Valores de CBO <sub>5</sub> e COD no efluente descarregado no final de cada ciclo do SBR.	88
Figura 5.4 – Concentração de biomassa, expressa em SSV, no final de cada ciclo do SBR.	89
Figura 5.6 – Evolução da velocidade específica de consumo de matéria orgânica por ciclo do SBR.	91
Figura 5.7 – Resultados de SST no efluente descarregado em cada ciclo do SBR.	93
Figura 5.8 – Variação da absorvância a 520 nm por ciclo de SBR.	94
Figura 5.9 – Variação de CBO <sub>5</sub> por ciclo do SBR.	94
Figura 5.10 – Variação de COD por ciclo do SBR.	94
Figura 5.11 – Variação do teor de SSV por ciclo do SBR.	95
Figura 5.12 – Velocidade específica de consumo de carbono em cada ciclo do SBR.	97
Apêndice B	
Figura B.1 – Espectro da solução de corante Vermelho Intenso Procion H-EXL gran a 100 mg/L.	112
Figura B.2 – Curva de calibração do corante Vermelho Intenso Procion H – EXL gran.	113
Figura B.3 – Espectro do efluente têxtil sintético.	113
Apêndice D	
Figura D.1 – Evolução do pH na experiência de paragem da reacção.	121
Figura D.2 – Evolução temporal do pH e da temperatura obtidos no ensaio para testar as condições operatórias para remoção de cor e de COT.	122
Figura D.3 – Evolução temporal do pH nos ensaios de influência da presença de ião ferroso e peróxido de hidrogénio.	122
Figura D.4 – Variação do pH ao longo do processo oxidativo para diferentes valores de pH inicial.	123
Figura D.5 – Variação do pH ao longo do tempo de reacção.	123
Figura D.6 – Variação do pH no processo oxidativo para diferentes temperaturas.	124
Figura D.7 – Variação do pH com o tempo de reacção durante o processo oxidativo	

para as diferentes concentrações de ião ferroso estudadas.	124
Figura D.8 – Variação do pH durante o processo oxidativo para diferentes concentrações de peróxido de hidrogénio..	125
Figura D.9a – Evolução temporal do pH nos diversos ensaios do planeamento experimental.	125
Figura D.9b – Evolução temporal do pH nos diversos ensaios do planeamento experimental (continuação).	126
Figura D.10 – Variação do pH com o tempo de reacção para diferentes concentrações de ião ferroso.	126
Figura D.11 – Evolução temporal do pH para as diferentes concentrações de peróxido de hidrogénio testadas.	127
Figura D.12 – Variação do pH ao longo da reacção nos diferentes ensaios do planeamento experimental.	127
Apêndice E	
Figura E.1 – Espectro da solução de corante e das amostras para 120 minutos de oxidação química.	130
Figura E.2 – Espectro da solução de corante e da amostra após 120 minutos de reacção.	132
Figura E.3 – Espectro da solução de corante e das amostras no ensaio em que se utilizou só peróxido de hidrogénio.	133
Figura E.4 – Espectro da solução de corante e das amostras no ensaio em que se utilizou só ião ferroso.	134
Figura E.5 – Espectros de UV/visível para diferentes tempos de reacção e pH 2.	138
Figura E.6 – Espectros de UV/visível para diferentes tempos de reacção e pH 3.	139
Figura E.7 – Espectros de UV/visível para diferentes tempos de reacção e pH 3,5.	139
Figura E.8 – Espectros de UV/visível para diferentes tempos de reacção e pH 4.	140
Figura E.9 – Espectros de UV/visível para diferentes tempos de reacção e pH 5.	140
Figura E.10 – Espectros de UV/visível ao longo da reacção a pH 3.	143
Figura E.11 – Espectros de UV/visível ao longo da reacção a pH 3,5.	143
Figura E.12 – Espectros de UV/visível ao longo da reacção para a temperatura de 20 °C.	147
Figura E.13 – Espectros de UV/visível ao longo da reacção para a temperatura de 30 °C.	147
Figura E.14 – Espectros de UV/visível ao longo da reacção para a temperatura de 50	

°C.	148
Figura E.15 – Espectros de UV/visível ao longo da reacção para a temperatura de 70 °C.	148
Figura E.16 – Espectros de UV/visível ao longo da reacção para a concentração de $\text{Fe}^{2+}$ de 0,13 mM.	152
Figura E.17 – Espectros de UV/visível ao longo da reacção para a concentração de $\text{Fe}^{2+}$ de 0,27 mM.	152
Figura E.18 – Espectros de UV/visível ao longo da reacção para a concentração de $\text{Fe}^{2+}$ de 0,54 mM.	153
Figura E.19 – Espectros de UV/visível ao longo da reacção para a concentração de $\text{Fe}^{2+}$ de 1,1 mM.	153
Figura E.20 – Espectros de UV/visível ao longo da reacção para a concentração de $\text{H}_2\text{O}_2$ de 2,9 mM.	157
Figura E.21 – Espectros de UV/visível ao longo da reacção para a concentração de $\text{H}_2\text{O}_2$ de 5,9 mM.	158
Figura E.22 – Espectros de UV/visível ao longo da reacção para a concentração de $\text{H}_2\text{O}_2$ de 8,8 mM.	158
Figura E.23 – Espectros de UV/visível ao longo da reacção para a concentração de $\text{H}_2\text{O}_2$ de 11,8 mM.	159
Figura E.24 – Espectros de UV/visível ao longo da reacção para a concentração de $\text{H}_2\text{O}_2$ de 17,6 mM.	159
Figura E.25a – Espectros UV/visível para os ensaios do planeamento experimental.	161
Figura E.25b – Espectros UV/visível para os ensaios do planeamento experimental (continuação).	161
Apêndice F	
Figura F.1 – Espectros de UV/visível ao longo da reacção para a concentração de $\text{Fe}^{2+}$ de 2,2 mM.	166
Figura F.2 – Espectros de UV/visível ao longo da reacção para a concentração de $\text{Fe}^{2+}$ de 4,5 mM.	166
Figura F.3 – Espectros de UV/visível ao longo da reacção para a concentração de $\text{Fe}^{2+}$ de 6,3 mM.	167
Figura F.4 – Espectros de UV/visível ao longo da reacção para a concentração de $\text{Fe}^{2+}$ de 8,9 mM.	167

Figura F.5 – Espectros de UV/visível ao longo da reacção para a concentração de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> de 29,4 mM.	170
Figura F.6 – Espectros de UV/visível ao longo da reacção para a concentração de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> de 88,2 mM.	171
Figura F.7 – Espectros de UV/visível ao longo da reacção para a concentração de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> de 147,0 mM.	171
Figura F.8 – Espectros de UV/visível ao longo da reacção para a concentração de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> de 205,9 mM.	172
Figura F.9 – Evolução temporal da concentração de oxigénio dissolvido no ensaio 1.	179
Figura F.10 – Evolução temporal da concentração de oxigénio dissolvido no ensaio 2.	179
Figura F.11 – Evolução temporal da concentração de oxigénio dissolvido no ensaio 3.	180
Figura F.12 – Evolução temporal da concentração de oxigénio dissolvido no ensaio 4.	180
Figura F.13 – Evolução temporal da concentração de oxigénio dissolvido no ensaio 5.	181
Figura F.14 – Evolução temporal da concentração de oxigénio dissolvido no ensaio 6.	181
Figura F.15 – Evolução temporal da concentração de oxigénio dissolvido no ensaio 7.	182
Figura F.16 – Evolução temporal da concentração de oxigénio dissolvido no ensaio 8.	182
Figura F.17 – Evolução temporal da concentração de oxigénio dissolvido no ensaio 9.	183
Figura F.18 – Evolução temporal da concentração de oxigénio dissolvido no ensaio 10.	183
Figura F.19 – Evolução temporal da concentração de oxigénio dissolvido no ensaio 11.	184
Figura F.20 – Evolução temporal da concentração de oxigénio dissolvido no ensaio E1.	184
Figura F.21 – Evolução temporal da concentração de oxigénio dissolvido no ensaio E2.	185
Figura F.22 – Evolução temporal da concentração de oxigénio dissolvido no ensaio E3.	185
Figura F.23 – Evolução temporal da concentração de oxigénio dissolvido no ensaio E4.	186
Figura F.24 – Evolução temporal da concentração de oxigénio dissolvido no ensaio E5.	186
Figura F.25 – Evolução temporal da concentração de oxigénio dissolvido no ensaio E6.	187
Figura F.26a – Espectros de UV/visível para cada ensaio do planeamento experimental.	189
Figura F.26b – Espectros de UV/visível para cada ensaio do planeamento experimental (continuação).	189

## Apêndice G

Figura G.1 – Espectro de UV/visível para do efluente têxtil após tratamento biológico em SBR.	191
Figura G.2 – Espectro de UV/visível do efluente têxtil após oxidação química e tratamento biológico na 1ª experiência.	193
Figura G.3 – Espectro de UV/visível do efluente têxtil após oxidação química e tratamento biológico na 2ª experiência.	194

## Nomenclatura

Símbolo	Designação	Unidades
Abs	Absorvância	[ ]
$N_{total}$	Azoto total	[mg N/L]
COD	Carbono Orgânico Dissolvido	[mg C/L]
COT	Carbono Orgânico Total	[mg C/L]
COT Sulfito	Carbono Orgânico Total do sulfito de sódio	[mg C/L]
COT Real	Carbono Orgânico Total da amostra	[mg C/L]
$CBO_5$	Carência Bioquímica de Oxigénio ao fim de 5 dias	[mg $O_2$ /L]
CQO	Carência Química de Oxigénio	[mg $O_2$ /L]
$[Fe^{2+}]$	Concentração de ião ferroso	[mM]
$[O_2]$	Concentração de oxigénio dissolvido	[mg $O_2$ /L]
$[H_2O_2]$	Concentração de peróxido de hidrogénio	[mM]
k	Constante de consumo de oxigénio	[mg/min L]
$k_{real}$	Constante de consumo de oxigénio da amostra	[mg/min L]
$k_{inoculo}$	Constante de consumo de oxigénio do inóculo	[mg/min L]
$D_{adição}$	Diluição da adição	[ ]
$P_{total}$	Fósforo total	[mg P/L]
MMS	Média do Quadrado da soma dos desvios	[ ]
d.f.	Número de graus de liberdade	
O.D.	Oxigénio dissolvido	[mg $O_2$ /L]
$O_2$	Percentagem de oxigénio dissolvido	[ %]
Remoção de COT	Percentagem de remoção de Carbono Orgânico Total	[%]
Remoção de $CBO_5$	Percentagem de remoção de $CBO_5$	[%]
Remoção de Cor	Percentagem de remoção de cor	[%]
ORP	Potencial de oxidação-redução	[ ]
Prob. t	Probabilidade t de Student	[ ]
Prob. F	Probabilidade da variância	[ ]
SS	Quadrado da soma dos desvios	[ ]
F	Valor de F de Fisher	[ ]
$k'$	Velocidade específica de consumo de oxigénio	[ $\mu$ g/mg C min]
SST	Sólidos Suspensos Totais	[mg/L]
SSV	Sólidos Suspensos Voláteis	[mg/L]
T	Temperatura	[°C]
t	Tempo de reacção	[min]
t de Student	Teste de t de Student	[ ]

# 1 Introdução

## 1.1 Enquadramento e Motivação

A utilização do ambiente como fonte de recursos naturais necessários às actividades económicas e como destino final de águas residuais contendo substâncias poluentes sempre existiu desde que o Homem começou a fabricar os seus produtos. Nos dias de hoje, as agressões ao meio ambiente têm provocado graves problemas ambientais, uma vez que estas têm sido efectuadas de uma forma incompatível com a capacidade de regeneração natural. Desta forma, a preocupação com o ambiente faz hoje parte do dia-a-dia das sociedades modernas.

As indústrias, importantes fontes de poluição, compreenderam que a opinião pública está disposta a penalizá-las ou premiá-las em função do impacte ambiental que provocam (Tanatak e Chaudhari, 2006). Paralelamente, na tentativa de minimizar os impactes causados pela descarga de efluentes, as autoridades competentes têm vindo a criar legislação e definir políticas para redução da descarga de águas residuais para o meio hídrico ou solo. É o caso da Lei de Bases do Ambiente (Lei nº11/87 de 7 de Abril), que alertou para a necessidade da existência de um ambiente propício à saúde e bem-estar das pessoas e ao desenvolvimento social e cultural das comunidades recorrendo, entre outras medidas, à prevenção, sendo o poluidor obrigado a corrigir ou recuperar os danos ambientais, suportando os encargos daí resultantes.

A primeira reacção dos industriais foi a adopção de técnicas de tratamento dos efluentes gerados (tratamentos de fim-de-linha), de forma a garantir o cumprimento de valores limite de descarga impostos, bem como a minimizar os impactes negativos da actividade sobre o meio envolvente.

A indústria têxtil em particular, de elevado relevo na economia nacional, consome e rejeita grandes quantidades de água. As reacções químicas envolvidas na fixação do corante às fibras não são completas, pelo que permanecem em solução corantes e produtos auxiliares do tingimento, tornando por vezes o efluente tóxico.

No que se refere ao sector têxtil, convém ainda referir que este gera normalmente efluentes alcalinos com elevada Carência Química de Oxigénio (CQO) e cor, que não podem, por isso, ser descarregados directamente no meio hídrico. Deste modo, este sector tem vindo a tomar medidas para minimizar os impactes ambientais provocados pelas águas residuais geradas durante o processo de fabrico.

A descarga dos efluentes de tingimento têxtil gera impactes ambientais negativos no meio receptor, nomeadamente a coloração da água, degradação da qualidade estética e maior dificuldade de aproveitamento da água para certos usos, como por exemplo produção de água para consumo humano.

Para minimizar os impactes ambientais causados pela descarga deste tipo de efluentes, foram estabelecidos valores limites de emissão (VLE) pelo Decreto – Lei nº 236/98 de 1 de Agosto e valores máximos admissíveis (VMA) pela Portaria nº 423/97 de 25 de Junho. Torna-se necessário, portanto, aplicar tecnologias de tratamento às águas residuais de modo a cumprir os valores legislados.

Para o tratamento de efluentes têxteis recorre-se geralmente a processos químicos, biológicos ou a uma combinação de ambos. O tratamento biológico por lamas activadas é eficiente na remoção de partículas em suspensão e matéria orgânica biodegradável, mas ineficiente na remoção da cor da água residual, uma vez que esta só é removida através da floculação e adsorção do corante aos flocos de microrganismos (Halliday e Beszedits, 1986). Os processos de coagulação/floculação química também não são totalmente eficientes na remoção de determinados corantes.

Como contributo para ultrapassar este problema estudou-se neste trabalho a combinação de processos de oxidação química com reagente de Fenton e biológica em reactor descontínuo sequencial (SBR – *sequential batch reactor*), com o objectivo de remover a cor e a matéria orgânica.

Iniciou-se o estudo com a realização de ensaios de oxidação com reagente de Fenton do corante reactivo Vermelho Intenso Procion H-EXL gran, um dos constituintes de águas residuais do tingimento de algodão. Posteriormente, realizaram-se ensaios de oxidação com reagente de Fenton de um efluente sintético de tingimento de algodão e avaliou-se o efeito deste processo na biodegradabilidade do efluente. Finalmente, estudou-se a remoção de cor e de matéria orgânica através de um processo combinado de oxidação química com reagente de Fenton e degradação biológica em SBR.

De modo a atingir os objectivos definidos, esta dissertação foi estruturada por capítulos com o conteúdo seguinte:

- ✓ **Capítulo 1** - Enquadramento e motivação do estudo, com indicação do trabalho a desenvolver para atingir os objectivos definidos;

Breve caracterização do sector têxtil em Portugal e das tecnologias de tratamento por oxidação química e biológica;

- ✓ **Capítulo 2** - apresentam-se os materiais e métodos utilizados e os procedimentos experimentais aplicados nos ensaios realizados;
- ✓ **Capítulo 3** - apresentam-se os resultados obtidos no estudo da influência do pH, temperatura, tempo de reacção, concentração de peróxido de hidrogénio e concentração de ião ferroso na oxidação química, com reagente de Fenton, do corante reactivo Vermelho Intenso Procion H-EXL gran. Posteriormente é efectuado um planeamento experimental do tipo  $2^3$  com expansão;
- ✓ **Capítulo 4** - neste capítulo apresentam-se os resultados de oxidação com reagente de Fenton de um efluente sintético de tingimento de algodão, tendo-se avaliado o efeito da concentração de peróxido de hidrogénio e de ião ferroso na remoção de cor e de matéria orgânica (COT) e realizado um planeamento experimental do tipo  $2^3$  com expansão para determinar as condições óptimas para remoção de cor e de COT e aumentar a biodegradabilidade;
- ✓ **Capítulo 5** - apresentam-se os resultados de oxidação biológica do efluente sintético e da combinação da oxidação química com reagente de Fenton seguida de tratamento biológico em SBR daquele efluente;
- ✓ **Capítulo 6** - apresentam-se as conclusões do estudo e apontam-se algumas sugestões para trabalho futuro;

## 1.2 Caracterização do Sector Têxtil em Portugal

### 1.2.1 Economia do Sector Têxtil

A indústria têxtil e da moda é das indústrias com maior tradição na estrutura económica portuguesa. As primeiras fábricas foram estabelecidas no século XVIII, assumindo desde cedo o papel da maior indústria nacional em termos de emprego e de internacionalização (Figueiredo, 2002).

A importância da indústria têxtil e da moda foi crescendo ao longo dos tempos, chegando a representar mais de 50% das exportações nacionais, no início do século



XX (Figueiredo, 2002). Actualmente as empresas do sector têxtil representam 22% das exportações globais nacionais (Silva, 1999).

Em 2000, Portugal era, dos países da União Europeia, o oitavo maior exportador de produtos têxteis e de vestuário, correspondendo a 4,3% do valor total exportado (Figueiredo, 2002).

### 1.2.2 Empresas Têxteis e Distribuição Geográfica em Portugal

Segundo a Classificação de Actividades Económicas, as empresas do sector têxtil trabalham, fundamentalmente, na produção de têxteis (CAE 17) e de vestuário (CAE 18). As indústrias de produção de têxteis abrangem os subsectores de processamento da lã, do algodão e das fibras sintéticas e artificiais, enquanto as da produção de vestuário reportam-se ao subsector da confecção de vestuário (Figueiredo et al., 2000).

Em Portugal, segundo dados estatísticos de 1997, existiam 16693 indústrias do sector têxtil. No entanto, de acordo com os dados do Ministério do Trabalho e da Solidariedade, referentes ao mesmo ano, estavam em actividade somente 8411 empresas. Das 8411 empresas, 2689 inserem-se na CAE 17 e 5722 na CAE 18 (grupo 182), conforme se ilustra na Figura 1.1 (Figueiredo et al., 2000).

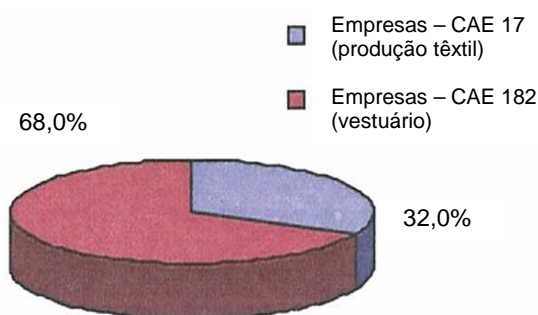


Figura 1.1 – Empresas pertencentes ao CAE 17 e 18 (grupo 182) em Portugal (Figueiredo et al., 2000).

O sector têxtil empregava, em 1997, 227 177 trabalhadores, o que correspondia a 30% do emprego da Indústria Transformadora. Destes trabalhadores, 102 529 trabalhavam nas empresas da CAE 17 e 124648 nas da CAE 18 (grupo 182). Na Figura 1.2 pode observar-se a distribuição percentual de trabalhadores por CAE (Figueiredo et al., 2000).

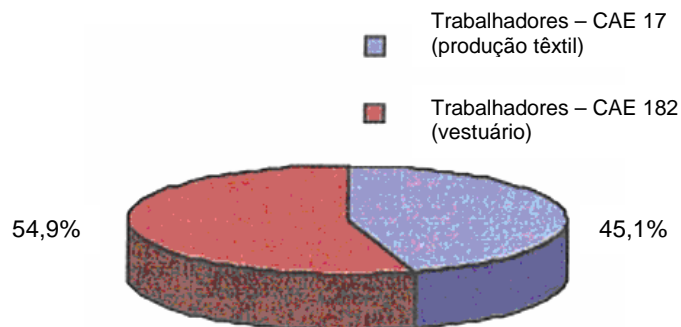
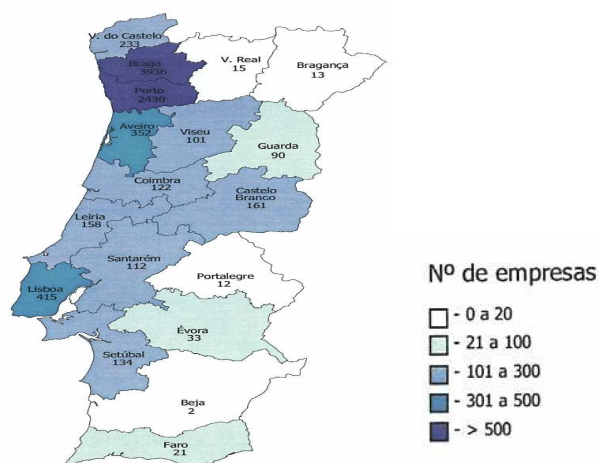


Figura 1.2 – Percentagem de trabalhadores da CAE 17 e da CAE 18 (grupo 182) (Figueiredo et al., 2000).

Relativamente à distribuição geográfica em Portugal continental, o distrito de Braga detém o maior número de empresas, seguido do Porto. Quanto às regiões Autónomas, é na Madeira que se concentra o maior número (53 empresas), enquanto que nos Açores existe apenas registo de 18. Na Figura 1.3 pode-se observar a distribuição geográfica das empresas do sector têxtil em Portugal continental e regiões Autónomas (Figueiredo et al., 2000).



(a)



(b)

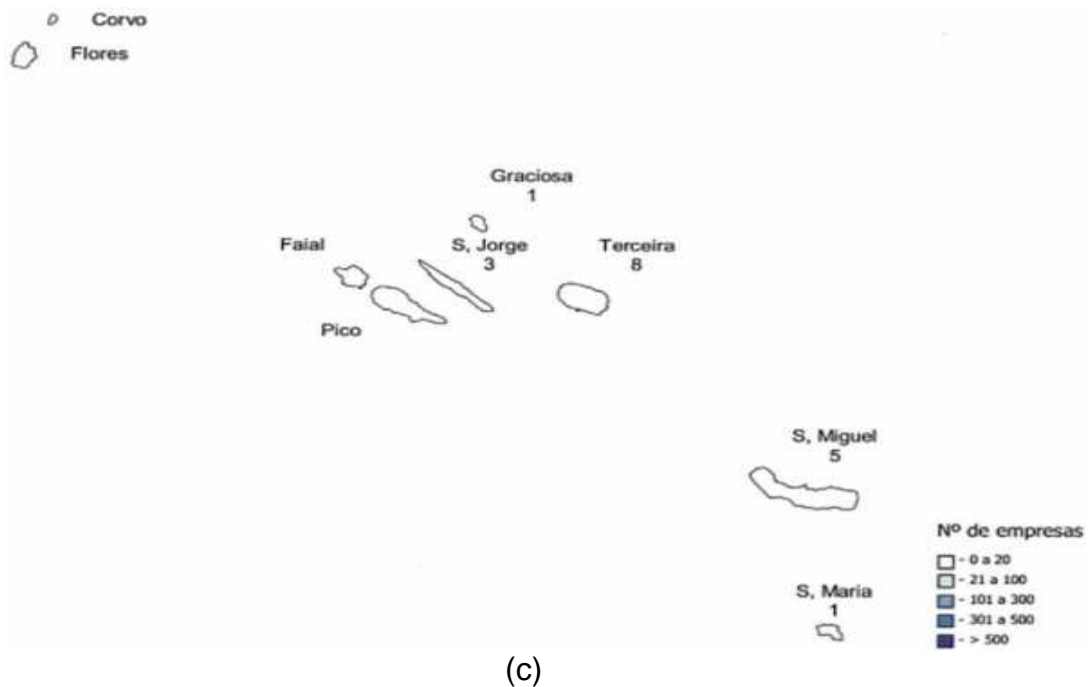


Figura 1.3 – Distribuição geográfica das empresas: (a) – Portugal Continental; (b) – Madeira; (c) – Açores (Figueiredo et al., 2000).

### 1.2.3 Matérias-Primas Processadas

A indústria têxtil processa diversos tipos de matérias-primas, na forma de mistura ou tal e qual. As matérias-primas podem ser de origem natural, como é o caso do algodão, lã, seda, linho, entre outros, ou fabricadas a partir de celulose regenerada (fibras artificiais), como é o caso da viscose e do acetato, ou ser ainda de origem totalmente sintética, como é o caso do poliéster e da poliamida (Figueiredo et al., 2000).

Ao processamento de diferentes tipos de matérias-primas acrescem as diferentes formas de apresentação das mesmas. Nos subsectores da lã e do algodão, a matéria-prima entra no processo produtivo principalmente na forma de rama, fio e tecido ou de malha. No subsector das fibras sintéticas e artificiais entra na forma de massa, de rama e de filamento contínuo. Apesar de existirem muitas outras formas de apresentação da matéria-prima, estas são as mais relevantes (Figueiredo et al., 2000).

Nas empresas têxteis, estima-se que as quantidades de matéria-prima processadas, segundo dados de 1998, se subdividem pelos subsectores da lã, do algodão e das

fibras sintéticas e artificiais, conforme se apresenta na Tabela 1.1. Na Tabela 1.2 apresenta-se a distribuição percentual de cada tipo de matéria-prima, relativamente ao total processado (Figueiredo et al., 2000).

Tabela 1.1 – Distribuição da matéria-prima processada por subsector (Figueiredo et al., 2000).

<b>Matéria-Prima</b>	<b>Forma de Apresentação</b>	<b>Quantidade (t/ano)</b>
Lã	Rama	24904
	Fio	20070
	Tecido / Malha	17634
Algodão	Rama	167147
	Fio	200672
	Tecido / Malha	215776
Fibras Sintéticas e Artificiais	-	84700

No que se refere ao subsector da confecção, estima-se que em 1998 foram processadas cerca de 207200 toneladas de tecido e malhas (Figueiredo et al., 200).

Tabela 1.2 – Distribuição percentual por tipo de matéria-prima utilizada (Figueiredo et al., 2000).

<b>Matéria-prima</b>	<b>Quantidade (%)</b>
Algodão	41,579
Lã	28,172
Poliéster	18,421
Acrílico	3,535
Outra	2,984
Poliamida	2,085
Mistura	1,112
Viscose	1,028
Fibra Recuperada	0,759
Tencel	0,164
Elastano	0,035
Linho	0,002
Poliéster – Modal	0,058
Algodão – Poliéster	0,035
Algodão – Elastano	0,010
Algodão – Lã	0,009
Algodão – Linho	0,006
Poliéster - Viscose	0,005

Na Tabela 1.3 pode-se observar a percentagem de empresas que utilizam as diferentes matérias-primas (Figueiredo et al., 2000).

Tabela 1.3 – Percentagem de empresas que processam os diferentes tipos de matéria-prima (Figueiredo et al., 2000).

<b>Matéria-Prima Processada</b>	<b>Percentagem de Empresas (%)</b>
Algodão / Fibras	35,8
Fibras	19,3
Algodão	14,7
Lã / Fibras	13,8
Lã / Algodão / Fibras	8,3
Lã	3,7
Fibras recuperada	3,7
Lã / Algodão	0,9

Pode-se ainda concluir que as empresas utilizam no seu processo de fabrico 80,9%, 59,4% e 26,7% de fibras sintéticas ou artificiais, algodão e lã, respectivamente (Figueiredo et al., 2000).

### 1.2.4 Corantes Aplicados na Indústria Têxtil

O Homem fascinou-se pela cor desde os tempos pré-históricos, o que é evidente através do uso extensivo de corantes em materiais como roupas, tapetes, paredes, alimentos e produtos de papel, entre outros. Até meados do século XIX, os corantes eram obtidos a partir de fontes naturais, principalmente de origem vegetal e animal. A descoberta do primeiro corante sintético, a Mauveína, por W. H. Perkin, em 1856, deu início à indústria química orgânica. Desde então, a indústria dos corantes sintéticos cresceu enormemente, resultando na produção de aproximadamente 8000 corantes quimicamente diferentes, que atingiram significado comercial a nível mundial. A maior parte dos corantes sintéticos produzidos é consumida pela indústria têxtil (Figueiredo, 2002), uma vez que das 700000 toneladas dos 10000 tipos de corantes e pigmentos produzidos anualmente em todo o mundo, cerca de 20% é utilizada pela indústria têxtil (Azbar et al., 2004).

A geração de efluentes líquidos corados é devida ao facto de não ocorrer a fixação completa do corante, pelo que ficam nos banhos. Assim, a via pela qual os corantes entram no meio ambiente é através da descarga de águas residuais de processos descontínuos de indústrias fabricantes ou consumidoras de corantes. Estima-se que em 1978, das 450000 toneladas de corantes produzidos mundialmente, 9000 toneladas (2% do total produzido) eram descarregadas em efluentes provenientes de operações do seu fabrico e 40000 toneladas (9% do total produzido) do sector de coloração (Morais, 1996).

Os corantes utilizados no sector têxtil podem ser classificados de três formas diferentes que se baseia em:

- ✓ **Estrutura química** – azóicos, nitrados, nitrosados, difenilmetanos, quinolínicos, triarilmetanos, xanténicos, acridínicos, polimetínicos, de indaminas, de indofenóis, azínicos, oxazínicos, sulfurosos, antraquinónicos, triazínicos, metínicos e lactónicos (Abrahart, 1977; Moraes, 1996).
- ✓ **Propriedades e aplicação** – corantes solúveis em água aniónicos (incluem os directos, os ácidos, os de mordente, os metalizados, os reactivos, entre outros) e catiónicos ou básicos (Morais, 1996). Como corantes insolúveis em água, refira-se os de cuba, os sulfurosos, os azóicos, os plastossolúveis, etc. (Morais, 1996). Há ainda corantes para gorduras e vernizes (Morais, 1996).

- ✓ **Propriedades tintoriais** – esta forma de classificação apresenta especial interesse para a indústria têxtil; pode-se observar na Tabela 1.4 alguns corantes aplicados no tingimento de diferentes fibras, assim como as suas principais vantagens e inconvenientes.

Tabela 1.4 – Tipo de corantes aplicados no tingimento das diferentes fibras, vantagens e inconvenientes (Figueiredo, 2002).

Fibras	Classes de Corantes	Vantagens / Inconvenientes
Fibras celulósicas: algodão, viscose, modal	Corantes directos	Fácil aplicabilidade; baixo custo / baixa solidez aos tratamentos húmidos;
	Corantes de cuba	Insolúvel em água; não podem ser aplicados sem modificação no tingimento de fibras;
	Corantes reactivos	Boa solidez; cores com bom brilho / baixa igualização;
	Corantes de indigo	
Fibras de poliéster	Corantes dispersos	Baixa solubilidade em água
Lã	Corantes ácidos	Fácil aplicabilidade; extensa gama de cores e bom brilho / baixa solidez à lavagem;
	Corantes metalíferos	
	Corantes ao crómio	Apresenta na sua composição crómio
Fibras de poliamida	Corantes ácidos	Ver anteriormente
Fibras celulósicas	Corantes sulfurosos	Solidez razoável; baratos
Fibras acrílicas	Corantes catiónicos	Boa solidez; cores com excelente brilho e intensidade

A principal via pela qual os corantes aplicados na indústria têxtil chegam ao meio ambiente é através de efluentes de banhos de tingimento esgotados, de banhos de enxaguamento e de lavagem, que possuem corantes que não foram fixados. Assim, é o grau de fixação do corante na fibra que determina a rejeição desse corante.

Apesar da impossibilidade de apresentar dados precisos, pode-se, no entanto, fazer uma estimativa dos valores de fixação e, consequentemente, das percentagens de rejeição de alguns corantes, conforme se observa na Tabela 1.5.

Tabela 1.5 – Estimativa do grau de fixação e rejeição para diversas combinações corante / fibra (Figueiredo, 2002).

<b>Corante</b>	<b>Fibra</b>	<b>Grau Fixação (%)</b>
Ácidos	Poliamidas	80 – 95
Catiónicos	Acrílicas	95 – 100
Directos	Celulósicas	70 – 95
Dispersos	Poliésteres	90 – 100
Metalizados	Lãs	90 – 98
Reactivos		50 – 90
Sulfurosos	Celulósicas	60 – 90
Cuba		80 – 95

Pela análise da Tabela 1.5, conclui-se que a quantidade de corante rejeitado nos efluentes gerados no tingimento pode ser considerável, pelo que é necessário implementar tecnologias de tratamento que permitam remover cor e matéria orgânica destas águas residuais, antes da descarga no meio receptor.

### 1.2.5 Processo de Fabrico

O sector têxtil, como foi referido anteriormente, processa diversos tipos de matérias-primas, nomeadamente algodão, lã e fibras sintéticas e artificiais. Estas matérias-primas são utilizadas no processo de fabrico na forma tal e qual ou em misturas.

No Apêndice A é feita uma descrição sumária das principais operações a que normalmente são submetidas as matérias-primas na indústria têxtil. Na Figura 1.4 apresenta-se um resumo do processo produtivo e dos resíduos gerados.



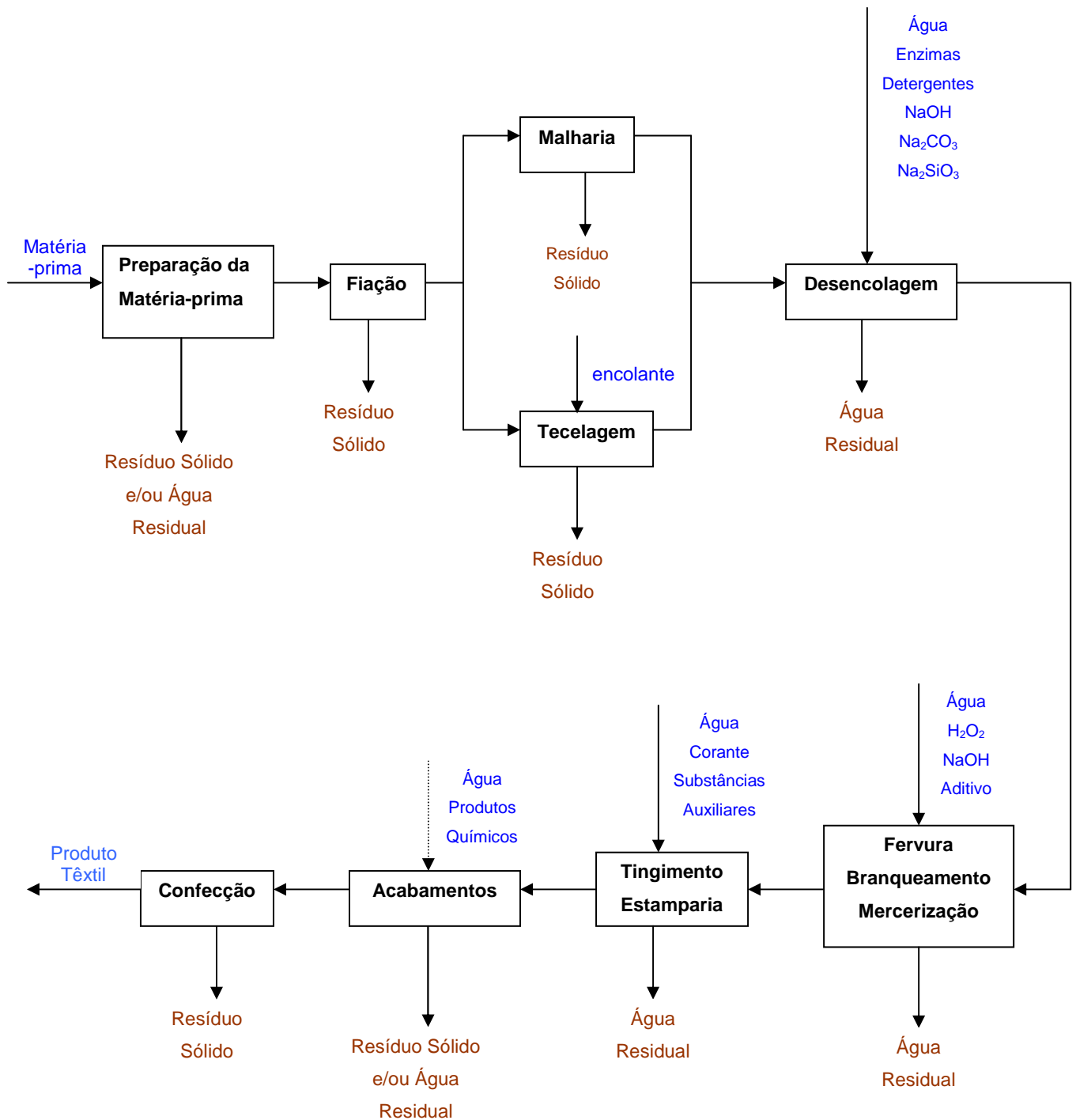


Figura 1.4 – Diagrama do processo com as correntes de efluentes e resíduos sólidos.

### 1.2.6 Identificação e Caracterização dos Efluentes

A indústria têxtil é caracterizada, conforme se referiu, por consumir elevadas quantidades de água e consequentemente gerar quantidades apreciáveis de efluentes líquidos com composição muito complexa e com cargas orgânicas e inorgânicas elevadas.

As correntes líquidas são geradas em várias etapas do processo, conforme se verifica na Figura 1.4. Na fase da descolagem, por exemplo, gera-se uma grande quantidade de água residual com características específicas deste tratamento da matéria-prima, nomeadamente um efluente alcalino ou ácido, com detergentes, com agente encolante, com enzimas, entre outros (Figueiredo et al., 2000). Na etapa de mercerização gera-se uma corrente líquida com temperatura elevada e com soda cáustica; na fervura a água residual produzida é alcalina e apresenta detergentes, gorduras, sais minerais, ceras e pectinas; no branqueamento produz-se uma corrente líquida ácida ou alcalina com sulfatos e peróxido de hidrogénio. No tingimento e na estamparia produzem-se os efluentes que apresentam temperaturas elevadas e que são fortemente contaminados com corantes, químicos, sais, entre outros. No acabamento químico a água residual está contaminada com diversos químicos e eventualmente a elevada temperatura, enquanto que a água residual resultante da lavagem apresenta cor e vários químicos (Figueiredo et al., 2000).

A composição físico-química dos efluentes gerados pela indústria têxtil é muito heterogénea e depende do tipo de matéria-prima processada. Na Tabela 1.6 apresenta-se a composição típica das águas residuais geradas numa instalação de processamento de algodão e na Tabela 1.7 as características médias dos efluentes industriais têxteis da Bacia do Ave (Silva, 1999).

Tabela 1.6 – Caracterização dos efluentes gerados nas diversas etapas da indústria processadora de algodão (Silva, 1999).

Parâmetro	Descolagem	Branqueamento	Tingimento	Acabamento Químico
pH	5,5	10	10,2	10,7
CBO <sub>5</sub> (mg O <sub>2</sub> /L)	1595	114	108	204
CQO (mg O <sub>2</sub> /L)	3320	320	816	960
SDT (mg/L)	5650	536	847	1127

Tabela 1.7 – Caracterização média do efluente global produzido pelas indústrias do Vale do Ave (Silva, 1999).

Parâmetro	Valor Médio
pH	10,1
CBO <sub>5</sub> (mg O <sub>2</sub> /L)	200
CQO (mg O <sub>2</sub> /L)	680
SST (mg/L)	55

Pela análise das Tabelas 1.6 e 1.7 constata-se que, de um modo geral, os efluentes gerados são alcalinos, com a excepção do produzido na etapa de descolagem, e apresentam concentrações de matéria orgânica e de sólidos dissolvidos consideráveis. Também é de referir, apesar de não estar quantificada, a produção de efluentes com coloração na etapa de tingimento e acabamento químico.

A descarga destes efluentes no meio hídrico sem qualquer controlo ou tratamento vai gerar impactes significativos no meio receptor uma vez que a presença de matéria orgânica gera uma elevada actividade microbiológica. Como estes processos de biodegradação são essencialmente aeróbios, o teor de oxigénio dissolvido no meio onde se dá a descarga poderá baixar drasticamente, provocando a morte de organismos aquáticos. Ocorrem também diversas reacções anaeróbias, formando-se uma variedade de compostos tóxicos e com odor desagradável, como o sulfureto de hidrogénio.

A descarga de águas residuais alcalinas vai elevar o pH do meio receptor, o que provocará efeitos significativos no meio ambiente, nomeadamente efeitos nefastos para a fauna e flora.

A descarga de efluentes com elevado teor de sólidos dissolvidos pode provocar um aumento da salinidade do meio receptor, turvação associada à proliferação de microrganismos ou a eutrofização do meio hídrico.

A descarga de efluentes corados provoca um impacte visual, uma vez que estes irão aumentar a cor do meio receptor. O aumento da cor do meio hídrico reduz a penetração da luz, diminuindo a produtividade primária. Outro impacto que se pode sentir no meio receptor é a nível da fauna e flora, uma vez que os corantes podem ser tóxicos ou carcinogénicos para a vida aquática.

Na tentativa de minimizar os impactos ambientais causados pela descarga descontrolada de efluentes e sem qualquer tipo de tratamento para o domínio hídrico, foram fixados valores máximos admissíveis (VMA) para o sector têxtil, através da Portaria nº 423/97 de 25 de Junho, e valores limite de emissão (VLE), pelo Decreto-Lei nº 236/98 de 1 de Agosto, conforme se apresenta na Tabela 1.8.

Tabela 1.8 – Valores limites de emissão e valores máximos admissíveis para descarga dos efluentes do sector têxtil.

Parâmetros	VLE (mg/L)	VMA (mg/L)
CBO <sub>5</sub> (mg O <sub>2</sub> /L)	40	100
CQO (mg O <sub>2</sub> /L)	150	250
pH	6-9	5,5 – 9,0
Cor	-	Não visível na diluição 1:40

Comparando os valores obtidos na caracterização dos efluentes de cada etapa (Tabela 1.6) e os valores médios dos efluentes da Bacia do Ave (Tabela 1.7) com os VLE e VMA, verifica-se que as águas residuais geradas nas diferentes fases do processo e as produzidas nas empresas do Vale do Ave não têm características que permitem uma descarga directa no meio hídrico.

### 1.2.7 Gestão dos Efluentes Líquidos Gerados

Como foi referido no ponto anterior, os efluentes gerados nas indústrias têxteis, antes de serem descarregados para o meio hídrico, têm que ser sujeitos a tratamentos que permitam baixar a carga poluente para que se cumpram os valores impostos pela legislação. Para tal, as empresas têxteis têm vindo a proceder ao tratamento destes efluentes em estações de tratamento de águas residuais.

No Vale do Ave, onde se encontra sedeadada a maioria das empresas deste sector, os industriais têm construído e/ou remodelado os sistemas de tratamento de efluentes, ou então aderiram ao sistema conjunto de tratamento de efluentes industriais (Sistema Intregado de Despoluição do Vale do Ave – SIDVA). Do SIDVA fazem parte três Estações de Tratamento de Águas Residuais (ETAR's), localizadas nos concelhos de Guimarães, Vila Nova de Famalicão e Santo Tirso, que recebem os efluentes provenientes das indústrias de têxteis, de empresas de outros sectores e esgotos domésticos da região.

As ETARs, tal como se pode observar no esquema de tratamento representado na Figura 1.5 (Silva, 1999), foram dotadas de sistema de tratamento preliminar, seguido de homogeneização, tratamento físico-químico e biológico e de um tratamento de afinação.

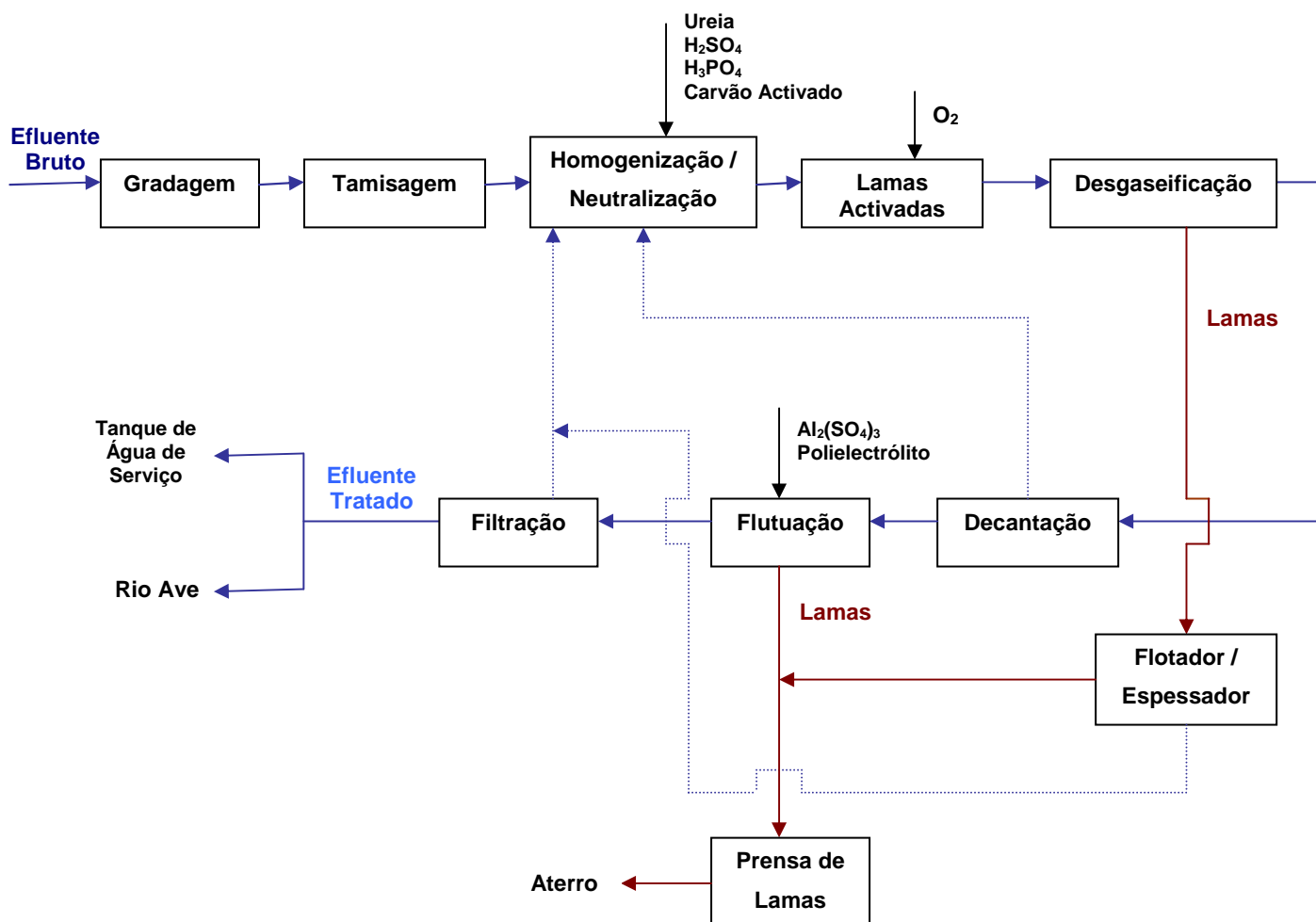


Figura 1.5 – Esquema de tratamento do SIDVA (Silva, 1999).

O tratamento começa por uma gradagem e tamisagem, onde se removem os sólidos de grande e média dimensão. Após o tratamento preliminar, o efluente é encaminhado para um tanque de igualização/homogenização que tem como objectivo evitar as variações da quantidade e composição de poluentes e do caudal de efluente. Depois da igualização, a água residual é submetida a uma neutralização, para correcção do pH, e, posteriormente, é encaminhada para um tratamento biológico onde se remove a matéria orgânica biodegradável. Seguidamente o efluente é encaminhado para um tratamento de coagulação/floculação onde se remove matéria coloidal e algumas substâncias dissolvidas. A corrente que sai deste processo de tratamento é submetida a uma decantação gravítica. A fase líquida é submetida a um tratamento de afinação que consiste numa flutuação seguida de uma filtração em filtros de areia, onde se retiram partículas suspensas de

menor dimensão. Desta corrente, parte é utilizada na ETAR e a restante é descarregada no meio receptor (Rio Ave). A fase sólida, depois de desidratada e estabilizada, é depositada em aterro sanitário (Silva, 1999).

Para além da adopção de medidas de gestão das águas residuais (que passam pela implementação de unidades de tratamento ou pré-tratamento) por parte das empresas, estas também têm vindo a consciencializar-se de que a diminuição dos impactes ambientais passa essencialmente pela adopção de medidas preventivas e tecnologias mais limpas (Tabela 1.9).

Tabela 1.9 – Medidas preventivas para a redução da carga poluente de efluentes líquidos (Figueiredo et al., 2000).

<b>Etapa do Processo de Fabrico</b>	<b>Medidas Preventivas</b>
Desencolagem	Para diminuir a carga poluente dos efluentes gerados, pode-se otimizar e controlar a utilização de produtos químicos, utilizar produtos químicos menos agressivos para o meio ambiente, recuperar os agentes encolantes, reutilizar as águas de lavagem noutras operações menos exigentes, utilizar lavagens em contra-corrente, aplicar relações de banho reduzidas.
Tingimento / Estamparia	Para diminuir o consumo de água e, conseqüentemente, a produção de águas residuais, podem aplicar-se baixas relações de banho, lavagens em contra-corrente e reutilizar, após tratamento, águas de lavagem menos contaminadas; Para reduzir a contaminação química pode-se recorrer à escolha criteriosa e à utilização controlada dos produtos químicos.
Acabamentos Químicos	Para reduzir a perigosidade e quantidade de efluentes gerados nesta fase pode-se optar por uma acabamento mecânico que confira o mesmo acabamento ou, se a utilização de acabamentos químicos for imprescindível, deve-se otimizar o uso de água, reutilizar após tratamento as águas residuais menos contaminadas e utilizar criteriosamente e de forma controlada os produtos químicos.

### 1.3 Tecnologias de Tratamento de Efluentes Têxteis

A indústria têxtil é caracterizada por consumir elevadas quantidades água, da ordem de 20 a 350 m<sup>3</sup> por tonelada de produto, e também por consumir diversas substâncias químicas (Schoeberl et al., 2004). A água consumida é principalmente utilizada para remover

impurezas, corantes e reagentes finais (Schoeberl et al., 2004) o que, consequentemente, gera quantidades apreciáveis de efluentes com uma composição heterogénea.

Sendo a descarga de águas residuais o meio pelo qual os corantes e a matéria orgânica entram no meio hídrico, gerando estes poluentes impactes ambientais negativos no meio receptor, é necessário aplicar tecnologias de tratamento que permitam remover a cor e as substâncias orgânicas das águas residuais.

As tecnologias disponíveis para remover ou, pelo menos, reduzir a concentração da matéria orgânica e cor dos efluentes têxteis incluem coagulação/floculação química, processos electroquímicos, extracção de par iónico, adsorção, separação por membranas, redução química, oxidação química e tratamentos biológicos. Contudo, como o objectivo deste trabalho é o estudo de processos combinados de oxidação química com reagente de Fenton e tratamento biológico num Reactor Descontínuo Sequencial (SBR – *sequencial batch reactor*), far-se-á uma referência mais detalhada a estas duas técnicas.

### 1.3.1 Oxidação Química com Reagente de Fenton

As propriedades do reagente de Fenton foram primeiramente observadas por H.J.H. Fenton em 1894 (Walling, 1975). O processo do reagente de Fenton surgiu através da observação de que muitos metais têm propriedades especiais de transferência do oxigénio, influenciando a eficiência de oxidação do peróxido de hidrogénio.

A reacção de Fenton baseia-se na decomposição catalítica do peróxido de hidrogénio em meio ácido e na presença do catalisador ferro (II), formando-se radicais  $\text{HO}^\bullet$  e iões  $\text{OH}^-$  (eq. 1.1), não sendo necessário operar a pressões e temperaturas elevadas nem utilizar equipamento sofisticado. A formação dos radicais hidroxilo envolve uma complexa sequência reaccional que tem lugar na solução aquosa (Heredia et al., 2004; Kang et al., 2002; Martinez et al., 2003; Sanz et al., 2003; Teixeira et al., 2004):



Os radicais hidroxilo podem, no entanto, ser sequestrados pela reacção com  $\text{Fe}^{2+}$  (Heredia et al., 2004):



ou mesmo com o peróxido de hidrogénio, conforme se verá posteriormente.

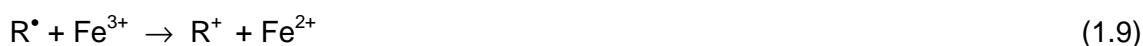
Nos processos de oxidação química, entende-se como sequestrador qualquer composto ou ião que não é um poluente tóxico e que consome espécies reactivas primárias (por exemplo, radicais hidroxilo).

Embora a reacção de Fenton e a geração de radicais esteja associada a espécies de  $\text{Fe}^{2+}$ , o  $\text{Fe}^{3+}$  também decompõe cataliticamente o  $\text{H}_2\text{O}_2$  de acordo com o seguinte mecanismo reaccional (Kang et al., 2002; Martinez et al., 2003; Sanz et al., 2003; Teixeira et al., 2004), o qual contém ainda algumas reacções paralelas indesejadas de sequestração de radicais (Eqs. 1.5-1.7):



Pela equação 1.7 verifica-se que o  $\text{H}_2\text{O}_2$  pode actuar também como sequestrador de radicais hidroxilo.

Se o peróxido de hidrogénio é adicionado a um sistema aquoso acidificado que contenha um substrato orgânico (RH) e excesso de  $\text{Fe}^{2+}$ , vão ocorrer várias reacções redox ilustradas pelas seguintes equações, as quais traduzem a geração dos radicais e o seu ataque à matéria orgânica (Azbar et al., 2004; Kuo, 1992; Sanz et al., 2003):



Podem ainda ocorrer reacções laterais, como por exemplo as traduzidas pelas seguintes equações (Lin e Lo, 1997):







Verifica-se, portanto, que o mecanismo de oxidação através do reagente de Fenton envolve o radical hidroxilo ( $\text{OH}^\bullet$ ) gerado em solução ácida pela decomposição catalítica do peróxido de hidrogénio, radical esse que é bastante reactivo. As substâncias orgânicas ficam sujeitas a um ataque de radicais livres, em especial do radical hidroxilo; assim, a etapa limitante deste processo é a formação destes radicais.

### 1.3.1.1 Cinética de Reacção

Existem vários estudos que provam que a reacção de oxidação global aparente com o reagente de Fenton segue um modelo cinético de primeira ordem. A oxidação química da matéria orgânica (expressa em carbono orgânico dissolvido) pelo processo de tratamento com reagente Fenton, em reactor fechado, pode então ser representada pela seguinte equação (Flaherty e Huang, 1992):

$$C = C_0 e^{-kt} \quad (1.12)$$

onde

$C$  - concentração de carbono orgânico dissolvido (mg/L)

$C_0$  - concentração inicial de carbono orgânico dissolvido (mg/L)

$k$  - constante cinética global ( $\text{min}^{-1}$ )

$t$  - tempo (min)

A constante cinética global,  $k$ , varia com a temperatura de acordo com a equação de Arrhenius (Flaherty e Huang, 1992):

$$k = k_0 e^{-\frac{E}{RT}} \quad (1.13)$$

onde

$k_0$  - factor de frequência ( $\text{min}^{-1}$ )

$E$  - energia de activação ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )

$R$  - constante dos gases perfeitos ( $\text{atm L mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ )

$T$  - temperatura (K)

Contudo, a cinética verdadeira é muito mais complexa. Para uma análise mais detalhada sugere-se, por exemplo, a consulta dos trabalhos de Laat (Gallard e Laat, 2001).

### **1.3.1.2 Eficiência e Velocidade de Reacção**

A eficiência da reacção depende, entre outros factores, da razão peróxido de hidrogénio/carbono orgânico, uma vez que a quantidade de peróxido de hidrogénio presente no sistema determina a extensão da oxidação. Por outro lado, a velocidade de reacção é determinada pela concentração inicial de ferro (II) e pela temperatura, para além da concentração de matéria orgânica.

### **1.3.1.3 Factores Controlantes da Reacção**

#### **✓ pH**

As propriedades oxidantes do reagente de Fenton dependem do pH da solução, pelo que é necessário um controlo apropriado do pH aquando da utilização deste reagente, de modo a maximizar a eficiência.

A gama óptima de operação para a reacção com o reagente de Fenton situa-se na zona ácida (entre 3 a 4). Em condições alcalinas o  $\text{Fe}^{3+}$  precipita sobre a forma de hidróxido de ferro ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ) (Oliveira et al., 2006) e o peróxido de hidrogénio decompõem-se em água e oxigénio ( $2 \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ ) (Ramirez et al., 2006); consequentemente, não existe a formação de radicais hidroxilo, o que leva à diminuição da eficiência de reacção. Para  $\text{pH} < 3$  a eficiência também diminuiu uma vez que a quantidade solúvel de  $\text{Fe}^{3+}$ , responsável pela continuidade do processo oxidativo, é muito baixa, estando este em equilíbrio com compostos intermediários ( $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$  e  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ ) (Lucas e Peres, 2006).

Outro aspecto importante relacionado com o pH é a sua evolução enquanto a reacção progride – ver Figura 1.6.

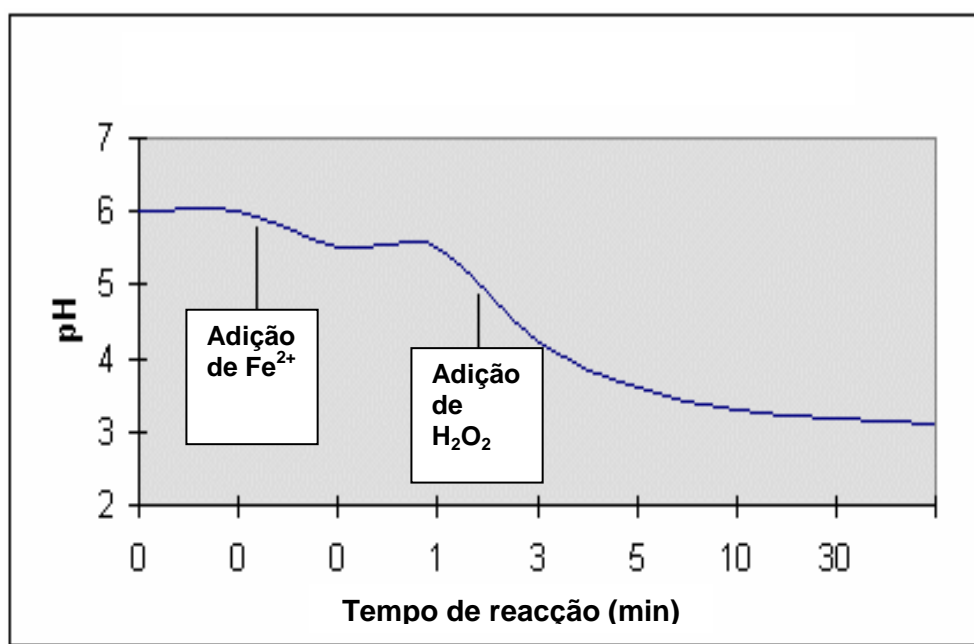


Figura 1.6 – Perfil típico de pH durante a reacção de Fenton ([www.h2o2.com/industrialwastewater/fentonreagent.html](http://www.h2o2.com/industrialwastewater/fentonreagent.html)).

Observando a Figura 1.6 verifica-se que a adição de  $\text{Fe}^{2+}$  (normalmente sob a forma de sulfato) é responsável por uma primeira diminuição do valor de pH. A segunda inflexão, mais pronunciada, ocorre quando se adiciona o peróxido de hidrogénio. Verifica-se que esta diminuição prossegue, de forma gradual, enquanto a reacção se dá, evolução essa que depende da concentração do catalisador e matéria orgânica. Esta descida no valor de pH é atribuída à oxidação dos compostos orgânicos em ácidos orgânicos ([www.h2o2.com/industrialwastewater/fentonreagent.html](http://www.h2o2.com/industrialwastewater/fentonreagent.html)).

Esta evolução de pH é indicativa de que a reacção está a ocorrer. Uma ausência desta descida pode ser indicativo de que a reacção está a sofrer inibição e a concentração de peróxido de hidrogénio aumenta ou mantém-se constante, dependendo da forma como o sistema funciona, em semicontínuo ou fechado, respectivamente (Guedes, 1998; [www.h2o2.com/industrialwastewater/fentonreagent.html](http://www.h2o2.com/industrialwastewater/fentonreagent.html)).

### ✓ Concentração de Fe (II)

A velocidade de reacção com o reagente de Fenton é limitada pela velocidade de formação de radicais hidroxilo, ou seja, pela concentração de catalisador de  $\text{Fe}^{2+}$  presente em solução.

Na ausência de ferro não existe qualquer evidência da formação do radical hidroxilo. Isto é observável quando se adiciona, por exemplo, peróxido de hidrogénio a uma água

residual fenólica, não ocorrendo qualquer redução no nível de fenóis. No entanto, e à medida que se aumenta a concentração de ferro, a remoção do fenol sofre uma aceleração até se atingir um ponto a partir do qual essa adição passa a ser pouco significativa. Isto é característico do reagente de Fenton, ou seja, existe uma dose óptima de catalisador, embora esta varie com o tipo de água residual ([www.h2o2.com/industrialwastewater/fentonreagent.html](http://www.h2o2.com/industrialwastewater/fentonreagent.html)).

### ✓ **Temperatura**

A velocidade de reacção aumenta com a temperatura, sendo este efeito mais pronunciado a temperaturas entre 5°C e 30 – 40°C. No entanto, à medida que a temperatura aumenta para valores acima dos 40 – 50°C, verifica-se uma diminuição na eficácia da utilização do peróxido de hidrogénio, devido à sua decomposição acelerada em oxigénio e água. Na prática, a maior parte das aplicações comerciais do reagente de Fenton ocorre a temperaturas entre os 20 e os 40°C ([www.h2o2.com/industrialwastewater/fentonreagent.html](http://www.h2o2.com/industrialwastewater/fentonreagent.html)).

A reacção tende a ser lenta no começo, especialmente se a temperatura é inferior a 20°C. Este é um dos períodos críticos da reacção de Fenton, uma vez que a iniciação do processo pode ser repentina, especialmente se a concentração de peróxido de hidrogénio for elevada (por exemplo, devido à injeção contínua deste reagente) (Bigda, 1995).

Para além disto, e como a reacção de oxidação é altamente exotérmica, recomenda-se a adição gradual do peróxido de hidrogénio quando se está a tratar uma água residual com elevados níveis de contaminantes, de maneira a moderar o aumento da temperatura à medida que a reacção prossegue. O controlo da temperatura é importante não só por razões económicas mas sobretudo de segurança (Bigda, 1995; [www.h2o2.com/industrialwastewater/fentonreagent.html](http://www.h2o2.com/industrialwastewater/fentonreagent.html)).

### ✓ **Concentração de Peróxido de Hidrogénio**

À medida que o peróxido de hidrogénio oxida o substrato orgânico vão-se formando espécies intermediárias, algumas das quais indesejáveis. Para prevenir a permanência destas espécies indesejáveis é necessário que se adicione a quantidade de peróxido de hidrogénio suficiente para levar a reacção para além desse ponto. Este é um fenómeno frequentemente observado no pré-tratamento de águas residuais complexas

tendo em vista a diminuição da sua toxicidade. Verifica-se que, à medida que se aumenta a quantidade de peróxido de hidrogénio, pode ocorrer uma redução gradual do carbono orgânico dissolvido que é acompanhada por uma pequena, ou até nenhuma, variação da toxicidade. Isto continua até se atingir um determinado ponto a partir do qual a adição de peróxido de hidrogénio provoca um rápido decréscimo na toxicidade da água residual ([www.h2o2.com/industrialwastewater/fentonreagent.html](http://www.h2o2.com/industrialwastewater/fentonreagent.html)).

Na maioria dos casos pode observar-se uma mudança de coloração da água residual, que pode ser utilizada como um método de avaliação do progresso da reacção, pois o efluente normalmente escurece com a adição do peróxido de hidrogénio e clarifica à medida que a reacção prossegue (Morais, 2005)

A oxidação com reagente de Fenton não ocorre sem a adição de peróxido de hidrogénio; à medida que a concentração de peróxido de hidrogénio aumenta verifica-se um aumento da remoção de cor e de COT até um ponto a partir do qual não se verifica esta relação (Azbar et al., 2004), devido ao excesso de peróxido de hidrogénio que reage com o radical hidroxilo (ver eq. 1.7).

#### ✓ **Tempo de Reacção**

O tempo necessário para que a reacção de Fenton se complete depende sobretudo da concentração de catalisador (Fe(II)), da temperatura e da carga orgânica do efluente. Para efluentes com cargas orgânicas muito elevadas ou mais complexos, a reacção pode levar várias horas. Neste caso, pode-se aumentar a eficiência executando a reacção por etapas, ou seja, adicionando gradualmente o sal de ferro e o peróxido de hidrogénio ([www.h2o2.com/ndustrialwastewater/fentonreagent.html](http://www.h2o2.com/ndustrialwastewater/fentonreagent.html)).

#### **1.3.1.4 Aplicações do Reagente de Fenton**

O reagente de Fenton tem vindo a ser aplicado no tratamento de uma grande variedade de resíduos industriais contaminados com compostos orgânicos tóxicos e/ou bio-refractários (fenóis, formaldeído, benzeno, tolueno, xileno, resíduos resultantes das indústrias de corantes, de borracha, de pesticidas e de aditivos plásticos, entre outros) ([www.h2o2.com/ndustrialwastewater/fentonreagent.html](http://www.h2o2.com/ndustrialwastewater/fentonreagent.html)). O processo pode ainda ser aplicado a águas residuais, águas subterrâneas contaminadas, lamas ou solos contaminados com as seguintes finalidades ([www.h2o2.com/ndustrialwastewater/fentonreagent.html](http://www.h2o2.com/ndustrialwastewater/fentonreagent.html)):

- ✓ Destruição de poluentes orgânicos;
- ✓ Redução da toxicidade;
- ✓ Aumento da biodegradabilidade;
- ✓ Redução da cor e cheiro.

### 1.3.1.5 Vantagens e Desvantagens do Reagente de Fenton

São muitas as vantagens da utilização do Reagente de Fenton como método de tratamento (Flaherty e Huang, 1992):

- ✓ Existe flexibilidade em oxidar, completa ou parcialmente, uma grande variedade de compostos orgânicos tóxicos e/ou refractários (sem que haja formação de outros produtos mais tóxicos que os iniciais) em vez de os transferir de uma fase para outra (como acontece nos processos adsorptivos);
- ✓ Custos de investimento inicial reduzidos;
- ✓ Tempo de reacção relativamente curto;
- ✓ Promoção da biodegradabilidade para posterior tratamento biológico;
- ✓ Iniciação quase instantâneo;
- ✓ Peróxido de hidrogénio residual inócuo, decompondo-se em água e oxigénio.

Este método de tratamento também tem associadas algumas desvantagens, das quais se salientam:

- ✓ Uso de um catalisador homogéneo (adicionado sob a forma de sal de ferro), provocando produção de lamas com hidróxidos de ferro e complexos organometálicos insolúveis que requerem tratamento apropriado, implicando por isso custos adicionais (Flaherty e Huang, 1992; Guedes, 1998);
- ✓ Custos químicos adicionais, relacionados com o emprego de produtos químicos, embora relativamente baratos;
- ✓ Manutenção das condições necessárias à ocorrência da reacção química, sobretudo meio ácido (Flaherty e Huang, 1992).

### 1.3.2 Tratamento Biológico

O tratamento biológico de águas residuais é conseguido através de fenómenos de sorção, arrastamento e biodegradação, sendo o último fenómeno largamente preponderante no tratamento de efluentes domésticos.

Os objectivos do tratamento biológico são a remoção de sólidos coloidais não sedimentáveis, a estabilização de matéria orgânica e a remoção de nutrientes. A cultura de microrganismos nas unidades de tratamento biológico transforma esses sólidos, nutrientes e matéria orgânica em gases, sais e tecido celular. Os gases formados são libertados para a atmosfera e a biomassa que cresce é removida por sedimentação. Assim, o tratamento biológico de águas residuais compreende duas operações: numa ocorre a transformação de poluentes e noutra a separação e remoção da biomassa produzida.

### **1.3.2.1 Metabolismo Microbiano**

O metabolismo consiste num conjunto de reacções bioquímicas pelas quais os organismos vivos suprem as suas necessidades nutricionais e funcionais (Ferreira, 1996). Para efectuar as suas actividades metabólicas, os microrganismos têm que ter à sua disposição uma fonte de carbono (substrato), uma fonte de energia e nutrientes.

A energia é utilizada pelos microrganismos para a satisfação do conjunto das suas funções vitais, tais como o crescimento, manutenção e reprodução. Por outro lado, os microrganismos necessitam de uma fonte de carbono para a síntese celular. Existem duas origens distintas de carbono, nomeadamente o carbono inorgânico (monóxido ou dióxido de carbono) e a matéria orgânica. Finalmente, os microrganismos necessitam de nutrientes. Existem dois tipos de nutrientes: nutrientes inorgânicos (como o fósforo, o azoto, o enxofre, o potássio, o magnésio, o cálcio, o ferro, o sódio, o cloro e em menor quantidade o zinco, o manganês, o selénio, o cobre, o cobalto, o níquel, o molibdénio, o vanádio e o tungsténio) e nutrientes orgânicos, conhecidos como factores de crescimento, nomeadamente, purinas, pirimidinas e vitaminas (Ferreira, 1996).

Quando o objectivo do tratamento biológico é a estabilização de matéria orgânica, utiliza-se uma cultura de microrganismos químio-heterotróficos, uma vez que estes utilizam a matéria orgânica como fonte de carbono e energia.

### **1.3.2.2 Via Catabólica**

Em termos simplificados, a energia potencial contida no substrato é transformada numa forma utilizável pelos microrganismos, através de um conjunto de oxidações bioquímicas que envolvem a transferência de electrões do substrato (que é oxidado) para um composto receptor terminal de electrões (que é reduzido). A este processo metabólico de

decomposição, que garante a produção da energia necessária a toda a actividade celular, dá-se a designação de catabolismo (Afonso, 2001).

O aceitador final de electrões desempenha um papel fundamental neste mecanismo pois condiciona o tipo de reacções bioquímicas desenvolvidas, isto é, o tipo de via catabólica utilizada, que pode ser respiração ou fermentação. A respiração ocorre na presença de oxigénio, nitritos ou nitratos, enquanto a fermentação só ocorre na ausência destes compostos. Assim, o elemento predominante no controlo das condições ambientais num bioreactor é o tipo de aceitador terminal de electrões presentes. Deste ponto de vista, os ambientes de cultura classificam-se de aeróbios, anóxicos e anaeróbios (Afonso, 2001).

Quando se utilizam ambientes aeróbios, os electrões do substrato são transferidos para o oxigénio dissolvido, o qual é reduzido e ligado numa molécula de água. Os processos de tratamento biológico aeróbios são: oxidação de compostos orgânicos por microrganismos heterotróficos, oxidação de azoto amoniacal a nitratos (nitrificação) por microrganismos autotróficos e síntese de polifosfatos armazenados intracelularmente por microrganismos acumulados de fósforo.

O oxigénio é o aceitador final de electrões que conduz a uma maior libertação de energia aquando da transferência de electrões. Esta energia libertada é utilizada pelos microrganismos para o seu crescimento.

### 1.3.2.3 Microrganismos

De todos os microrganismos existentes, aqueles que apresentam interesse para o tratamento biológico de águas residuais são os protozoários, as algas, os fungos e, principalmente, as bactérias.

A classificação dos microrganismos divide-os em dois grupos distintos, nomeadamente os eucariontes, que apresentam como característica comum o facto do núcleo das células se encontrar rodeado por uma membrana, e os procariontes, que apresentam o núcleo disperso no citoplasma.

Seguidamente apresenta-se uma descrição mais pormenorizada de cada tipo de microrganismos.

- ✓ **Fungos** – são microrganismos eucariotas e podem ser unicelulares e multicelulares. Estes microrganismos não são muito utilizados no tratamento de efluentes domésticos. O maior interesse da sua utilização é no tratamento de águas



residuais industriais com elevado teor de celulose e os que são mais utilizados são os multicelulares e químio-heterotróficos, uma vez que apresentam uma elevada resistência a pH baixo e não necessitam de quantidades elevadas de azoto.

✓ **Algas** – são microrganismos eucariontes unicelulares ou multicelulares foto-autotróficos, uma vez que possuem clorofila que permite a realização dos processos fotossintéticos. São muito utilizados em tratamentos biológicos de efluentes por lagunagem devido à sua capacidade de produzir oxigénio através da fotossíntese, sendo este oxigénio, posteriormente, utilizado na respiração das bactérias.

✓ **Protozoários** – são microrganismos eucariotas unicelulares, sendo na maior parte químio-heterotróficos aeróbios e alguns deles possuem capacidade de se mover em meio aquático devido a possuírem cílios ou flagelos. No tratamento de águas residuais actuam como polidores do efluente final uma vez que se alimentam de bactérias e partículas de matéria orgânica. A presença, nas unidades de tratamento biológico, de protozoários como os Ciliados do tipo *Vorticella* e *Coleps* ou Rotíferos do tipo *Keratella*, *Cochearis* e *Brachinus*, é geralmente associada à existência de um processo de depuração eficiente (Ferreira, 1996).

✓ **Bactérias** – são microrganismos unicelulares e procariotas, podendo ser químio-heterotróficos ou químio-autotróficos. Estas são muito utilizadas no tratamento biológico de efluentes uma vez que degradam a maior parte da matéria orgânica, e removem azoto e fósforo presente nos efluentes.

#### 1.3.2.4 Crescimento Microbiano

A remoção de poluentes por tratamento biológico origina o crescimento dos microrganismos que permitem a degradação dos contaminantes. Assim, o controlo ambiental efectivo no tratamento biológico de águas residuais baseia-se no conhecimento dos princípios básicos que governam o crescimento dos microrganismos. O conhecimento da cinética de crescimento microbiano e da cinética de consumo de substrato são fundamentais para o desenvolvimento, operação, dimensionamento e controlo dos processos biológicos, quer sejam anaeróbios, aeróbios ou anóxicos.

O crescimento de uma cultura pura de microrganismos, em reactor fechado, apresenta cinco fases distintas, conforme se pode observar na Figura 1.7, e que seguidamente se descrevem:

- ✓ **Aclimação (1)** – os microrganismos não se reproduzem, e consequentemente o número de células não aumenta, embora estejam fisiologicamente activas e sintetizem enzimas. Os microrganismos estão a adaptar-se ao meio envolvente;
- ✓ **Crescimento exponencial (2)** – as células reproduzem-se sem restrições de substrato (alimento);
- ✓ **Crescimento retardado (3)** – as células apresentam um crescimento mais lento devido à escassez de alimento;
- ✓ **Fase estacionária (4)** – a acumulação de compostos tóxicos produzidos pelo metabolismo microbiano e a falta de nutrientes conduz a um equilíbrio entre a reprodução e a morte celular, permanecendo o número de células constante;
- ✓ **Decaimento (5)** – a acumulação excessiva de produtos tóxicos e a ausência de nutrientes essenciais leva a que a taxa de morte supere a da formação de novas células.

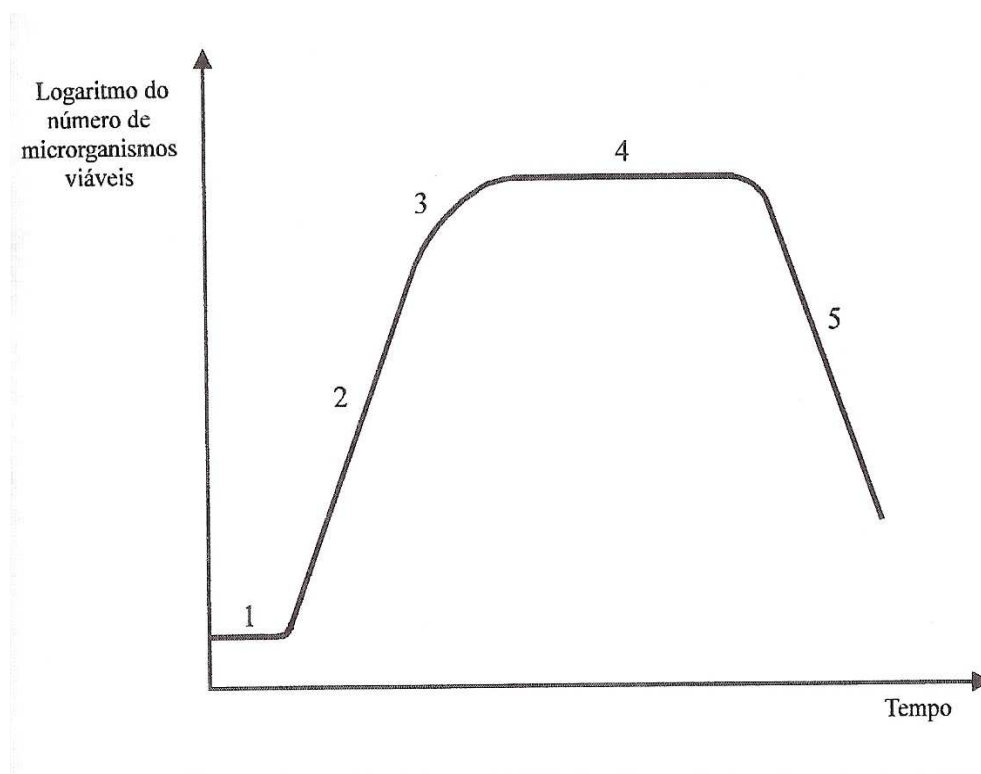


Figura 1.7 – Curva de crescimento microbiano (Ferreira e Sousa, 1998).

Nos tratamentos biológicos temos uma cultura de microrganismos mista que degrada um substrato complexo. Cada microrganismo apresenta uma cinética de crescimento, mas

esta depende das condições ambientais, tais como o pH, a temperatura, a quantidade de nutrientes, a concentração de oxigénio dissolvido, entre outras.

A velocidade de crescimento celular é habitualmente considerada como de primeira ordem e definida pela seguinte relação:

$$r_g = \mu * X \quad (1.14)$$

em que:  $r_g$  – velocidade de crescimento ( $\text{mg L}^{-1}\text{min}^{-1}$ )

$\mu$  – velocidade específica de crescimento ( $\text{min}^{-1}$ )

$X$  – concentração de microrganismos ( $\text{mg L}^{-1}$ )

Em reactor fechado pode escrever-se:

$$\frac{dX}{dt} = r_g = \mu * X \quad (1.15)$$

A velocidade específica de crescimento dos microrganismos é dependente da concentração de substrato no meio. Para uma cultura pura de microrganismos e um único substrato, Monod apresenta o seguinte modelo para a taxa de crescimento (Monod, 1949):

$$\mu = \frac{\mu_{\max} * S}{K_s + S} \quad (1.16)$$

onde:

$\mu_{\max}$  – velocidade máxima específica de crescimento ( $\text{min}^{-1}$ )

$K_s$  – concentração de substrato para  $\mu = 0,5 * \mu_{\max}$  ( $\text{mg L}^{-1}$ )

$S$  – concentração de substrato ( $\text{mg L}^{-1}$ )

O valor de  $K_s$  permite caracterizar a sensibilidade do processo de crescimento à concentração de substrato no meio. Valores baixos de  $K_s$  significam que a concentração de substrato tem um impacto reduzido no processo de crescimento. Apenas para concentrações muito baixas de substrato o processo de crescimento é afectado. Inversamente, valores elevados de  $K_s$  indicam elevada sensibilidade do processo de crescimento à concentração de substrato no meio (Afonso, 2001).

O crescimento microbiano pode ser inibido pelo próprio substrato. Isto verifica-se quando a taxa de crescimento atinge um máximo e depois decai com o aumento da concentração de substrato. Andrews apresentou um modelo para a inibição pelo próprio substrato:

$$\mu = \frac{S}{K_s + S + \frac{S^2}{K_i}} * \mu_{\max} \quad (1.17)$$

onde:  $K_i$  – constante de inibição ( $\text{mg L}^{-1}$ )

Quanto maior for a inibição causada por uma dado substrato, menor será o valor de  $K_i$ . No caso da inibição ser pequena o valor de  $K_i$  é muito elevado e o modelo de Andrews reduz-se ao modelo de Monod.

A velocidade máxima de crescimento não é atingida, uma vez que o significado de  $\mu_{\max}$  é o de uma velocidade máxima de crescimento que seria possível atingir se não ocorresse inibição. A velocidade máxima de crescimento observável é:

$$\mu^* = \frac{\mu_{\max}}{\sqrt{\frac{K_s}{K_i} + 1}} \quad (1.18)$$

onde:  $\mu^*$  – velocidade de crescimento máxima específica observável ( $\text{min}^{-1}$ )

A concentração de substrato para a qual se consegue observar a velocidade de crescimento máxima observável é:

$$S^* = \sqrt{K_s * K_i} \quad (1.19)$$

Admitindo que o substrato não inibe o crescimento microbiano, substituindo  $\mu$  dado pela eq. 1.16 na eq. 1.14 temos:

$$r_g = \mu_{\max} \frac{S}{K_s + S} * X \quad (1.20)$$

Na fase de crescimento exponencial, a velocidade de crescimento está relacionada com a velocidade de degradação do substrato através da seguinte expressão:

$$r_g = - r_s * a \quad (1.21)$$

em que:  $r_s$  – velocidade de consumo de substrato

$a$  – fracção de matéria orgânica destinada à síntese de novas células (mg de MVS/ mg CBO<sub>5</sub> removida)

Substituindo  $r_g$  pela respectiva expressão (eq. 1.20), obtém-se:

$$-r_s = \mu_{\max} \frac{S}{K_s + S} * X \quad (1.22)$$

Porém, num reactor biológico nem todas as células estão em crescimento exponencial. Em termos de crescimento “líquido” da biomassa, há a considerar a energia gasta na manutenção das células, a sua morte (auto-oxidação ou respiração endógena) e a predação por outros microrganismos presentes. É habitual representar estes fenómenos que contribuem para o decréscimo da biomassa celular por uma equação cinética de 1ª ordem, isto é, admitir-se que a diminuição de microrganismos é proporcional à respectiva concentração:

$$r_d = -b * X \quad (1.23)$$

onde:  $r_d$  – velocidade de decaimento da biomassa (mg L<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>)

$b$  – constante cinética de decaimento (min<sup>-1</sup>)

A velocidade efectiva de crescimento celular será, então:

$$r'_g = r_g + r_d \quad (1.24)$$

Substituindo na eq. 1.24 os valores de  $r_g$  e  $r_d$  dados pelas eqs. 1.20 e 1.23 respectivamente, obtém-se:

$$r'_g = \mu_{\max} \frac{S}{K_s + S} * X - b * X \quad (1.25)$$

### 1.3.2.5 Reactor Descontínuo Sequencial (SBR)

No tratamento biológico de águas residuais podem utilizar-se várias configurações que utilizam biomassa em suspensão ou biomassa fixa (biofilme). De todas as configurações existentes descreve-se a seguir o reactor SBR, visto que é o que se utilizará neste estudo.

O SBR funciona em descontínuo e por ciclos sequenciais desfasados no tempo, daí o nome de *sequential batch reactor*, onde se criam as condições necessárias para o crescimento de microrganismos que realizam a degradação da matéria orgânica. O

funcionamento do SBR apresenta as seguintes fases sequenciais (ver Figura 1.8) com tempos definidos:

- ✓ **Alimentação** – introdução no reactor de um volume de efluente a tratar;
- ✓ **Reacção** – criação de condições aeróbias necessárias para o crescimento dos microrganismos que irão proceder à remoção de matéria orgânica biodegradável;
- ✓ **Sedimentação** – realiza-se a separação da biomassa do efluente clarificado recorrendo à acção da gravidade;
- ✓ **Descarga** – é retirado do reactor o efluente clarificado e o excesso de lama produzida;

Pode, ainda, haver um período de tempo, geralmente curto, entre a fase de descarga e a fase de alimentação do ciclo seguinte.

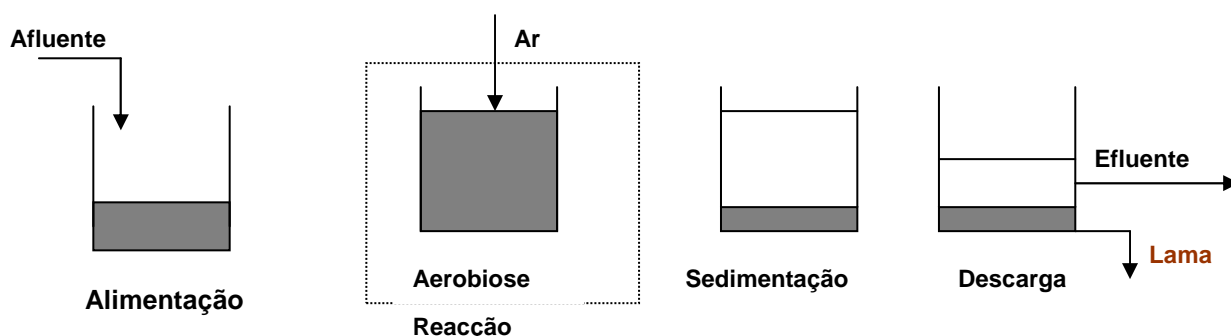


Figura 1.8 – Representação esquemática das fases operatórias de um sistema SBR.

A configuração do SBR é facilmente controlável e altamente flexível, permitindo alterações rápidas nas condições operatórias, tais como, a duração dos ciclos e o período de arejamento. O controlo do ciclo pode ser efectuado a partir da aquisição de dados em tempo real de parâmetros como o oxigénio dissolvido, o pH, e o potencial de oxidação-redução (ORP).

Tipicamente, os SBR utilizados para a remoção de matéria orgânica biodegradável são operados com percentagens de tempo, referentes ao ciclo completo, de 25% para a alimentação, 35% para a reacção, 20% para a sedimentação, 15% para descarga do efluente clarificado e 5% para remoção do excesso de lama. No que se refere à percentagem de volume no interior do reactor, para esta configuração os valores típicos são: passar de 25 para 100% na alimentação, 100% na fase de reacção e sedimentação,

passar de 100 para 35% na descarga do efluente clarificado e reduzir de 35% para 25% na remoção do excesso de biomassa (Metcalf & Eddy, 1991).

O sistema SBR apresenta algumas vantagens face aos reactores contínuos, nomeadamente, a supressão da necessidade de um sedimentador e recirculação de biomassa, visto que a decantação é realizada no interior do SBR.

### **1.3.3 Processos Combinados de Oxidação Química Avançada e Biológica em SBR**

São referidos na literatura estudos que combinaram processos de oxidação química avançada e biológica. Tanatak e Chaudhari (2006), por exemplo, utilizaram a combinação da oxidação química com reagente de Fenton e o tratamento biológico em SBR para descolorar e mineralizar efluentes sintéticos de corantes azóicos, nomeadamente corante reactivo preto 5 (RB5) e azul 13 (RB13) e corante ácido laranja 7 (AO7). Na oxidação, avaliaram a influência do pH e da concentração de peróxido de hidrogénio. A pH 3, temperatura de 25 – 30 °C, concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  de 1,05 mM e concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de 576 mM, obtiveram ao fim de um tempo de reacção de 60 min uma redução de cor de 95% para os três corantes ensaidos. Mantendo-se as restantes condições, fizeram variar a concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  entre 0 a 576 mM, tendo concluído que a eficiência de remoção de cor era máxima para uma concentração de peróxido de hidrogénio de 72 mM.

No tratamento em SBR, os autores procederam primeiramente à aclimação da biomassa, através da alimentação de uma solução de dextrose (Tanatak e Chaudhari, 2006). Após a aclimação da biomassa, o efluente, após tratamento com reagente de Fenton, foi alimentado ao SBR, durante 20 dias, operando com um tempo de retenção hidráulico de 96 horas e um tempo de retenção da biomassa de 45 dias. A combinação dos dois processos permitiu remover 81,95; 85,57 e 77,83% de CQO nas soluções dos corantes RB5, BR13 e AO7, respectivamente.

Tekin et al. (2006) avaliaram o aumento da biodegradabilidade de efluentes sintéticos com produtos da indústria farmacêutica quando tratados por oxidação química com reagente de Fenton, sendo posteriormente degradados biologicamente num SBR. No processo de oxidação com Fenton verificaram que, variando o pH entre 3 e 4,5, a remoção de CQO foi máxima para o pH 3,5; as restantes condições operatórias utilizadas foram razão molar  $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{Fe}^{2+}$  igual a 150, tempo de reacção de 30 minutos e temperatura ambiente. Quando avaliaram a influência da razão molar  $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{Fe}^{2+}$ , a pH 3,5, tempo de reacção de 30 minutos e temperatura ambiente, verificaram que para uma razão entre 150 a 250

obtinham remoções de CQO mais altas. Para  $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{Fe}^{2+}$  igual a 150, e  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  igual a 0,3 M e  $[\text{Fe}^{2+}]$  igual a 0,002 M, a remoção de CQO foi de 45% a 65%.

Após o tratamento da água residual com o reagente de Fenton, nas últimas condições operatórias descritas, os autores procederam à elevação do pH do efluente para 7 e deixaram decantar (Tekin et al., 2006). Depois o efluente foi encaminhado para um tanque de igualização ao qual foi adicionada água residual doméstica numa razão de efluente doméstico:água residual farmacêutica de 3,5:1,5. Seguidamente o efluente foi introduzido num SBR onde se realizaram ciclos de tratamento de 1 dia (12 horas no enchimento, 8 horas no arejamento e 2 horas na sedimentação), levando a remoções de CQO de 98%.

Lin e Jiang (2003) estudaram o tratamento de águas residuais altamente concentradas, provenientes da produção de semicondutores através da combinação das tecnologias de *air stripping*, oxidação química avançada por reagente de Fenton e oxidação biológica num SBR. O efluente, após tratamento *por air stripping*, foi misturado com um efluente de baixa concentração proveniente de outra fase do processo de fabrico e submetido a oxidação química avançada com reagente de Fenton. Neste processo avaliou-se a influência de várias variáveis, nomeadamente o pH (entre 2 e 10), a concentração de sulfato de ferro (entre 2 e 7,5 g/L), a concentração de peróxido de hidrogénio (entre 22,5 e 67,5 g/L) e a temperatura (entre 25 e 90 °C) mantendo-se o tempo de reacção em 180 min. Verificou-se que as condições óptimas para o processo oxidativo com reagente de Fenton eram: temperatura de 70 °C, concentração de sulfato de ferro de 5 g/L, concentração de peróxido de hidrogénio de 45 g/L e pH de 3. Depois da oxidação química o efluente foi sujeito a um tratamento biológico em SBR, a operar a um pH entre 7 e 8, uma concentração de biomassa de  $2800 \pm 400$  mg MLSS/L e um teor de oxigénio dissolvido de 3 a 4 mg  $\text{O}_2$ /L. Os ciclos de funcionamento do SBR foram de 6, 8 e 12 horas, tendo-se obtido maiores remoções de CQO (86%) para o ciclo de 12 horas, pelo que o SBR operou com ciclos de 12 horas repartidas: 10 horas para o arejamento, 1,8 horas para a sedimentação da lama e 0,2 horas para a descarga do efluente clarificado e da biomassa.

Fongsatitkul et al. (2004) utilizaram a combinação dos tratamentos de oxidação química avançada com reagente de Fenton e de oxidação biológica em SBR para tratar uma água residual gerada na indústria têxtil. No tratamento com reagente de Fenton o pH do efluente foi ajustado a 3, a reacção decorreu entre 28 e 30 °C, o tempo de reacção foi de 30 minutos e a concentração do reagente, com uma razão molar de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} : \text{H}_2\text{O}_2$  de 1:1, variou de 25 mg/L a 300 mg/L. Para estas condições operatórias, a remoção de cor mais significativa, na ordem de 70%, foi obtida para a concentração de reagente de 75 mg/L. Contudo, a remoção de CQO foi apenas de cerca de 30%. Para ultrapassar o problema de



baixa eficiência de remoção de CQO, procedeu-se a uma oxidação biológica num SBR. O tratamento biológico foi realizado a pH 7, o ciclo de operação do SBR foi de 24 horas, distribuídas da seguinte forma: 4 horas para alimentação, 2 horas de anoxia, 4 horas de aerobiose, 7 horas de anoxia, 4 horas de aerobiose, 1,5 horas de sedimentação, 0,5 horas de descarga do clarificado e 1 hora de remoção de lama. A concentração do oxigénio dissolvido no interior do reator foi mantida praticamente nula nas fases anóxicas e entre 2 e 3 mg O<sub>2</sub>/L nas etapas de aerobiose. A concentração de biomassa foi de aproximadamente, 6000 mg MLSS/L.

Com a combinação dos dois processos obtiveram-se remoção de CQO de 90%, remoções de cor de, aproximadamente 80%, com excepção da concentração inicial de 25 mg/L, em que a remoção foi mais baixa (60%). O tratamento biológico, com os ciclos de anoxia e de aerobiose, permitiu, para além da remoção de CQO, remover fósforo (80,6%) e NTK (91,6%) (Fongsatitkul et al., 2004).

Lin e Chang (2000) estudaram a combinação de processos de coagulação/floculação, electro-Fenton e oxidação biológica em SBR, no tratamento de um lixiviado de aterro municipal. O lixiviado foi primeiramente sujeito a filtração para se removerem as partículas em suspensão, depois foi submetido a coagulação com policloreto de alumínio e floculação com um polímero. Posteriormente, foi encaminhado para um reator com dois eléctrodos onde se promoveu a oxidação com reagente de Fenton, sempre com a corrente a passar entre os eléctrodos (oxidação electro-Fenton). Após a oxidação química, o lixiviado foi tratado biologicamente num SBR. A combinação da coagulação/floculação e do processo electro-Fenton permitiu obter eficiências de remoção de compostos orgânicos e inorgânicos elevadas. O tratamento biológico permitiu atingir padrões de reutilização de água não potável.

Garcia-Montano et al. (2006) investigaram o tratamento de um efluente sintético com o corante Procion Red H-E7B, através da combinação dos processos foto-Fenton e biológico em SBR. Estes autores estudaram a influência da dose de sal de ferro, de peróxido de hidrogénio e do tempo de radiação, no processo foto-Fenton, e do tempo de retenção hidráulico na remoção de matéria orgânica pelo processo biológico. Os melhores resultados foram obtidos com 60 min de radiação, 10 mg/L de Fe (II), 125 mg/L de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, no processo foto-Fenton, e 1 dia de retenção hidráulica no SBR.

De referir ainda um estudo em que se aplicou um tratamento por oxidação com foto-Fenton e biológica em SBR na remoção de dois herbicidas, diurão e linurão (Farré et al., 2006). Primeiramente, os autores estudaram o processo foto-Fenton em soluções sintéticas com

42 mg/L de diurão e 75 mg/L de linurão. Foi realizado um planeamento experimental centrado composto para avaliar a influência da concentração de ferro e peróxido de hidrogénio, mantendo a temperatura em  $25 \pm 0,2$  °C, o pH em 2,8 e o tempo de reacção em 1 hora, na mineralização da matéria orgânica, expressa em Carbono Orgânico Total (COT). Os níveis mais altos e mais baixos utilizados no planeamento experimental foram de 2 e 20 mg/L e 10 e 250 mg/L, para a concentração de ferro e peróxido de hidrogénio, respectivamente. A biodegradabilidade da solução após o tratamento foi determinada pela razão entre  $\text{CBO}_5$  e a CQO que variou entre 0,3 e 0,6. No tratamento biológico em SBR operou-se em 12 ciclos de 24 horas das quais 22,5 horas foram de arejamento, 1 hora para a sedimentação e o restante para a descarga do clarificado e remoção do excesso de lama. A combinação da oxidação química com foto-Fenton e tratamento biológico em SBR permitiu atingir remoções de COT de 50% a 87%.

Krull e Hempel (2001) testaram um novo modelo de SBR na purificação de águas residuais concentradas com corantes azóicos. Este novo modelo tem um ciclo anóxico, seguido de um ciclo aeróbio com um *bypass* para oxidação química avançada com ozono. Após a oxidação, o efluente é reposto no SBR e submetido a um novo ciclo aeróbio, conforme se pode observar na Figura 1.9.

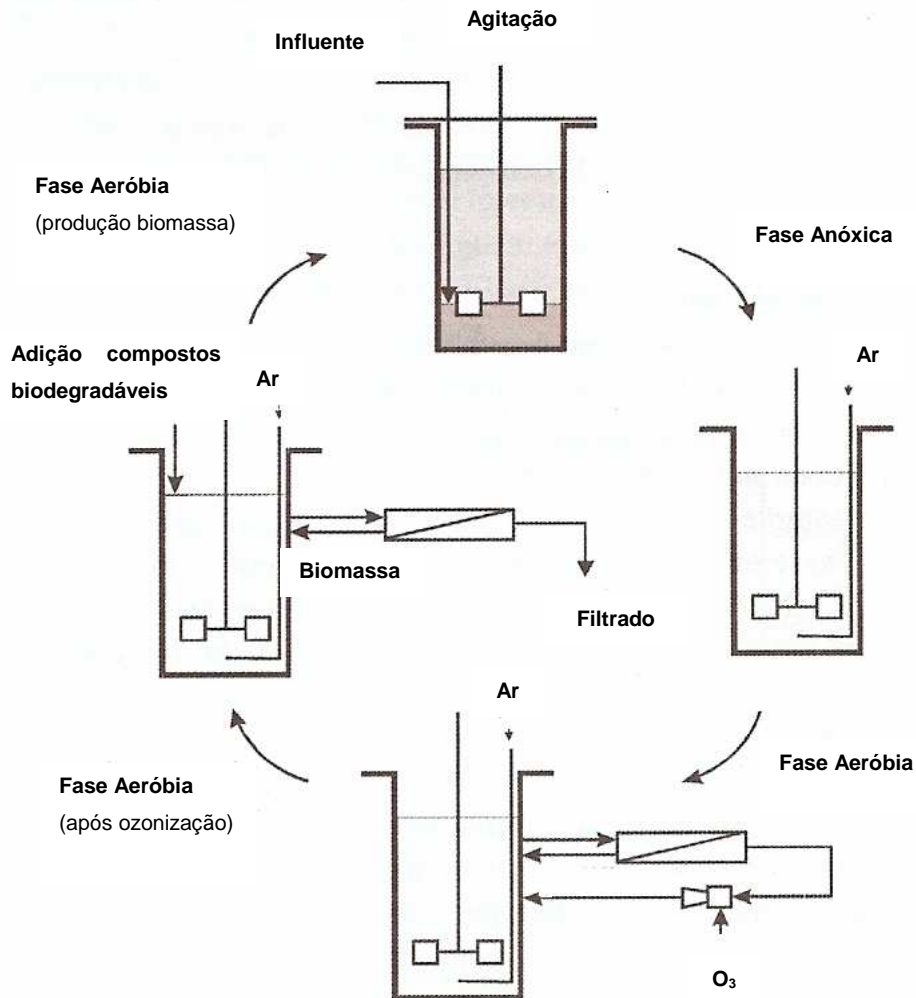


Figura 1.9 – Esquema da instalação do novo modelo de SBR (Krull e Hempel, 2001).

O novo sistema de SBR que combina o tratamento biológico e oxidação química permitiu remover 90% de CQO, reduzir a cor em 98% e diminuir a toxicidade, determinada a partir de testes de bioluminescência, em 99% (Krull e Hempel, 2001).

## 2 Materiais e Métodos

### 2.1 Efluente Têxtil

A tratabilidade de um efluente depende da natureza dos constituintes presentes e da respectiva concentração. Assim, procedeu-se primeiramente à recolha de informação, junto da tinturaria Erfoc – Acabamento Têxteis S.A., relativa aos produtos e quantidades utilizadas para realizar o tingimento dos materiais. A tinturaria facultou dados para a preparação de um banho de tingimento de fibras de algodão, apresentando-se na Tabela 2.1 os produtos utilizados e respectivas quantidades. As características destes produtos serão detalhadas em secções posteriores.

Tabela 2.1 – Produtos utilizados no tingimento de algodão e respectivas quantidades.

Produto de Tingimento	Quantidade	Unidades
Anti-óleo	2,1	L
Antivinco	1,5	L
Soda cáustica a 50% (v/v)	12	L
Ácido acético	2,4	L
Peróxido de hidrogénio	4,5	L
Enzima	1,2	L
Neutralizador de peróxido de hidrogénio	1,8	L
Carbonato de sódio	60	kg
Bicarbonato de sódio	1,5	L
Cloreto de sódio	270	L
Corrector de água	3	L
Detergente	8,1	L
Corante Amarelo Procion H-EXL gran	1,354	kg
Corante Vermelho Intenso Procion H-EXL gran	8,428	kg
Água	21070	L

Solicitou-se também à tinturaria informação sobre o grau de fixação na malha de cada produto, a qual indicou para os corantes um valor de 90%, não dispondo de informação para os restantes produtos. Realizou-se então uma pesquisa sobre o grau de fixação desses produtos, apresentando-se na Tabela 2.2 os resultados a que se chegou bem como a concentração final dos mesmos no efluente.

Tabela 2.2 – Percentagem rejeitada e concentração de cada produto na água residual.

Produto de Tingimento	Percentagem Rejeitada (%)	Concentração no Efluente
Anti-óleo	90*	0,009 % (v/v)
Antivisco	90*	0,006 % (v/v)
Soda cáustica a 50% (v/v)	100**	0,057 % (v/v)
Ácido acético glacial	100**	0,012 % (v/v)
Peróxido de hidrogénio 200 vol.	85**	0,018 % (v/v)
Enzima	90*	0,005 % (v/v)
Neutralizador de peróxido de hidrogénio	90*	0,008 % (v/v)
Carbonato de sódio	90*	2,6 g/L
Bicarbonato de sódio	90*	64,1 mg/L
Cloreto de sódio	90**	11,5 g/L
Corrector de água	100*	0,014 % (v/v)
Detergente	90*	0,035 % (v/v)
Corante Amarelo Procion H-EXL gran	90***	6,4 mg/L
Corante Vermelho Intenso Procion H-EXL gran	90***	40 mg/L
Água	100*	~100 % (v/v)

\* - Percentagem considerada;

\*\* - Fonte: (Alves e Castro, 2004);

\*\*\* - Informação da tinturaria.

### 2.1.1 Corantes

As indústrias têxteis utilizam grandes quantidades de corantes reactivos no tingimento. Como estes apresentam baixo grau de fixação na fibra, estarão presentes em quantidades apreciáveis nas águas residuais geradas nas tinturarias. Assim, neste trabalho deu-se especial atenção a corantes pertencentes a esta classe.

Utilizaram-se dois corantes comerciais, reactivos azóicos, cedidos pela tinturaria: o Vermelho Intenso Procion H-EXL gran e o Amarelo Procion H-EXL gran, da DyStar.

### 2.1.2 Produtos Auxiliares de Tingimento

Para além dos corantes, as tinturarias aplicam produtos auxiliares, que permitem preparar a malha ou tecido para o tingimento e lavar posteriormente o corante não fixado na malha ou tecido.

Os produtos auxiliares utilizados neste trabalho foram cedidos pela tinturaria têxtil Erfoc – Acabamentos Têxteis S.A.. Na Tabela 2.3 pode-se observar as funções destes produtos.

Tabela 2.3 – Propriedades dos produtos auxiliares ao tingimento.

Produto	Função	Características Químicas
Mouillant BG/JT	anti-óleo	composição à base de alifáticos etoxilatos
Anticassure BG/BD	antivincos	copolímero acrílico/ acrilamida
Soda cáustica a 50% (v/v)	sistema alcalino	base
Ácido acético glacial	neutralização da soda cáustica	ácido
Peróxido de hidrogénio a 200 vol.	oxidação do corante para o fixar à fibra	oxidante
Enzima BC/NJ	branqueamento	preparação enzimática em meio aquoso
Peroxfin MI	neutralizador de peróxido de hidrogénio	preparação aquosa de enzima
Carbonato de sódio	sistema alcalino	base
Bicarbonato de sódio	sistema alcalino	base
Cloreto de sódio	electrólito	sal
Aerogal PA	corrector de água	-
Sandozin NRW liq alt c	detergente	álcool poliglicoléter não iónico

## 2.2 Métodos Analíticos

Seguidamente descrevem-se os métodos analíticos usados ao longo deste trabalho.

### **2.2.1 Determinação da Cor**

A cor foi expressa como a absorvância da solução de corante ou do efluente sintético ao comprimento de onda de absorvância máxima.

Para o corante Vermelho Intenso Procion H-EXL gran, primeiramente determinou-se o espectro no UV/visível (ver Apêndice B, Figura B.1), verificando-se que o comprimento de onda para a absorvância máxima é de 560 nm. No que se refere ao efluente sintético (com mistura dos corantes Amarelo Procion H-EXL gran e Vermelho Intenso Procion H-EXL gran), o comprimento de onda de absorvância máxima na zona do visível é de 520 nm, conforme se pode observar no espectro B.3 do Apêndice B.

### **2.2.2 Outras Determinações**

Para além da determinação da concentração de corante foram analisados vários parâmetros, nomeadamente o pH, a temperatura, o Carbono Orgânico Total (COT), a Carência Química de Oxigénio (CQO), a Carência Bioquímica de Oxigénio (CBO<sub>5</sub>), o azoto total, o fósforo total, os Sólidos Suspensos Totais (SST) e os Sólidos Suspensos Voláteis (SSV).

Os equipamentos utilizados e os métodos analíticos referentes a cada parâmetro constam do Apêndice C.

## **2.3 Procedimento Experimental**

### **2.3.1 Oxidação Química com Reagente de Fenton**

As experiências de oxidação com reagente de Fenton foram conduzidas num reaktor fechado de 1 litro, onde se introduzia o volume de solução de corante ou efluente a tratar. Este reaktor estava equipado com uma camisa de circulação de água ligada a um banho termostático (Huber, modelo polystat CC1), de modo a manter a temperatura desejada (Figura 2.1).

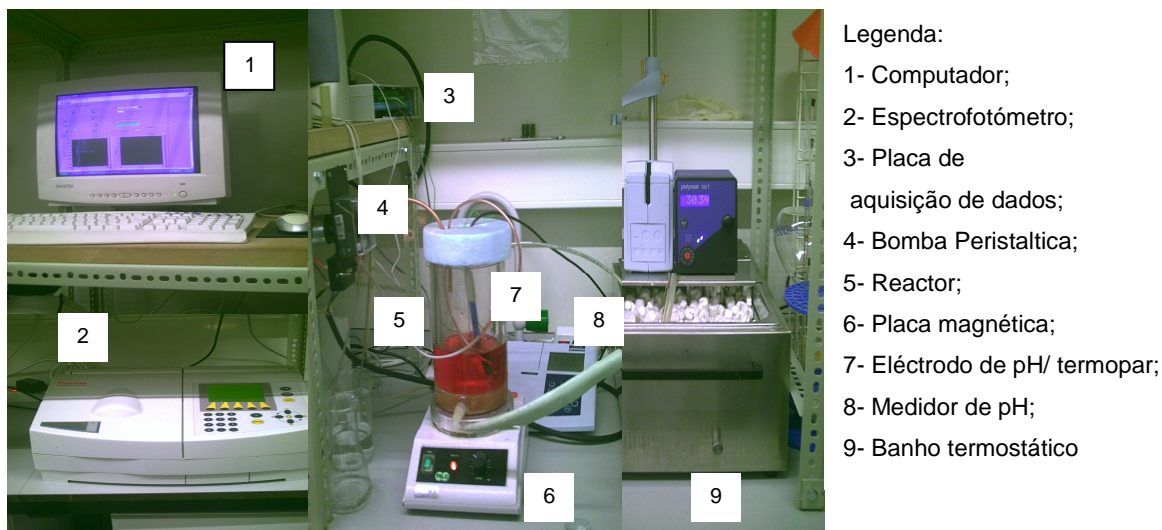


Figura 2.1 – Imagens da instalação usada para oxidação com reagente de Fenton.

Após atingir-se a temperatura desejada, o pH do meio era ajustado para o valor pretendido utilizando-se ácido sulfúrico 95 – 97% (Fluka) e/ou uma solução de hidróxido de sódio 6M (preparada a partir de NaOH p.a. da Merck). De seguida era adicionada a quantidade de sulfato de ferro heptahidratado (Panreac) pretendida e, posteriormente, adicionou-se o peróxido de hidrogénio a 30% (Riedel-de Haën). Começou-se a contabilizar o tempo de reacção no momento da adição do peróxido de hidrogénio.

Ao longo de todo o período de reacção procedeu-se à agitação da solução recorrendo-se a uma barra magnética e a uma placa magnética da Falc (ver Figura 2.1).

No processo oxidativo mediu-se continuamente a temperatura, o pH (ver apêndice D) e a absorvância ao comprimento de onda de absorvância máxima, utilizando-se o software Labview 5.0 da National Instruments para a aquisição de dados. Para a medição dos parâmetros referidos utilizou-se um termopar, um eléctrodo de pH (WTW modelo Sentix 41) associado a um medidor WTW (modelo inolab pH Level 2) e uma bomba peristáltica (modelo TMS 10112F da Traco Power) que recirculava a solução para o espectrofotómetro (Thermo Electron Corporation, modelo Heyios x), o qual era provido de uma célula de fluxo contínuo.

Periodicamente eram retiradas amostras para análise do COT, sendo o efluente final também analisado para determinação da velocidade de consumo de oxigénio e da concentração de COT,  $\text{CBO}_5$  e SST.



### 2.3.2 Oxidação Biológica em SBR

Os ensaios de oxidação biológica foram realizados num reactor descontínuo sequencial – SBR, conforme se pode observar na Figura 2.2. O reactor apresenta uma forma cilíndrica com o fundo em cone. O diâmetro interno do reactor é de 20 cm, tem uma altura total de 45 cm e uma inclinação no fundo de 30°. O reactor é equipado com uma camisa para circulação de água, com uma espessura de 3 cm, ligada a um banho termostático GTR 90, que recirculava água a  $25,0 \pm 0,5$  °C para manter esta temperatura no interior do reactor.

O reactor foi inoculado com 2,5 L de biomassa, previamente aclimatada a efluentes têxteis, proveniente dos tanques de lamas activadas da ETAR de Rabada. A concentração de SSV no inóculo era de cerca de 5 g/L.

O efluente, após ajuste do pH a  $7,0 \pm 1,0$  com ácido fosfórico 85% (Pronalab), era alimentado ao reactor por intermédio de uma bomba Watson-Marlow 502 S, a um caudal de 40 mL/min durante 1,1 horas. Após a alimentação do reactor passava-se para a fase de reacção, durante 6 horas, onde se procedia ao arejamento de modo a manter a concentração de oxigénio dissolvido em  $3,0 \pm 0,1$  mg O<sub>2</sub>/L. Para tal abria-se uma válvula Burckert, permitindo a alimentação dos difusores com ar comprimido de modo a garantir que o reactor funcionasse em aerobiose. Monitorizou-se o oxigénio dissolvido com um medidor YSI modelo 58 e uma sonda de oxigénio dissolvido YSI (modelo 5739). Nesta fase procedeu-se à agitação recorrendo-se a um agitador mecânico Heidolph.

Após a fase de reacção procedia-se à sedimentação da lama durante um período de 3,5 horas. Finalmente realizava-se a descarga do clarificado durante 0,9 horas, utilizando-se para tal uma bomba Watson-Marlow 502 S. Terminava-se assim um ciclo e começava-se logo de seguida o ciclo subsequente com nova alimentação de efluente, procedendo-se da mesma forma que no ciclo anterior. Repetiu-se este procedimento durante 15 ciclos.

Monitorizou-se continuamente, na fase de reacção, o pH (medidor de pH Hanna Instrument HI 8720 E e eléctrodo Hanna Instrument HI 1332), a temperatura (com um termopar) e o ORP (medidor Hanna Instrument HI 8711 E e eléctrodo Hanna Instrument HI 3430).

A aquisição de dados e o accionamento das bombas, válvula e agitador foi realizado recorrendo ao software Labview 5.0 da National Instruments.

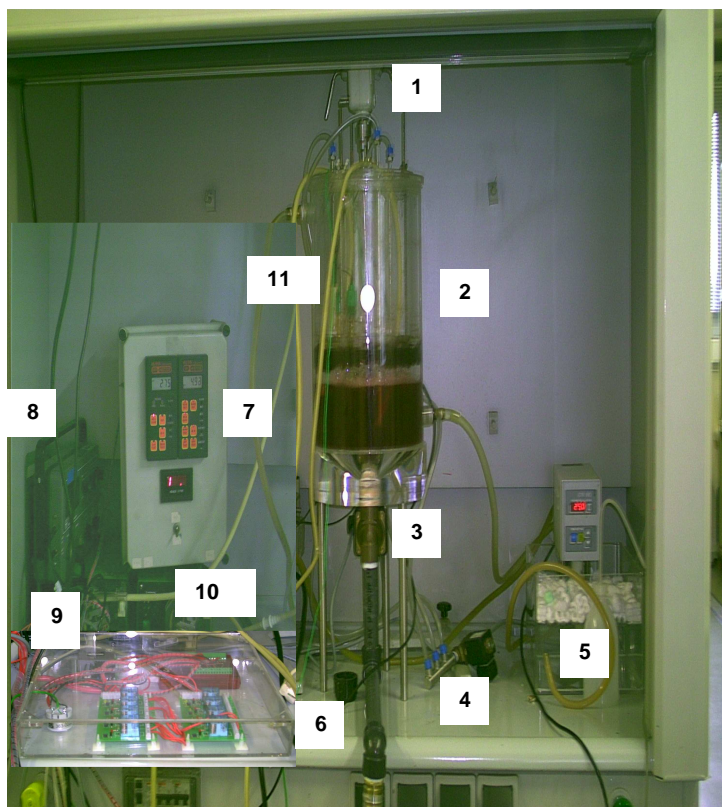


Figura 2.2 – Imagens da instalação do SBR.

Legenda:

- 1- Agitador;
- 2- Reactor SBR;
- 3- Válvula descarga de lama;
- 4- Válvula de injeção ar;
- 5- Banho termostático;
- 6- Placa aquisição de dados;
- 7- Medidor de pH/ ORP;
- 8- Medidor de oxigénio dissolvido;
- 9- Bomba de alimentação;
- 10- Bomba de descarga de clarificado;
- 11- Eléctrodo pH/ eléctrodo ORP/ sonda de oxigénio dissolvido/ termopar.

### 3 Oxidação Química do Corante com Reagente de Fenton

Iniciou-se este estudo realizando ensaios de oxidação química de soluções de corante Vermelho Intenso Procion H-EXL gran, escolhendo-se este corante pelo facto de apresentar uma maior concentração nas águas residuais da tinturaria Erfoc – Acabamentos Têxteis S.A., conforme se pode ver na Tabela 2.2.

#### 3.1 Paragem da Reacção

Para parar a reacção de oxidação com reagente de Fenton existem diversos métodos, sendo um deles o aumento do pH da solução até cerca de 10-12, o que promove a precipitação do ferro sobre a forma de hidróxido de ferro, cessando assim a reacção. Para além disso, é comum elevar-se a temperatura para um valor entre 40 e 50 °C de modo a que, para além da precipitação do ferro, ocorra a decomposição do peróxido de hidrogénio em água e oxigénio ([www.h2o2.com/intro/interferences.html](http://www.h2o2.com/intro/interferences.html)). Existem estudos nos quais os autores aplicaram o aumento de pH ou a combinação do aumento de pH com o da temperatura e obtiveram bons resultados para parar a reacção (Heredia et al., 2004).

Outro método para cessar a reacção com reagente de Fenton consiste na decomposição catalítica do peróxido de hidrogénio em água e oxigénio, sendo a decomposição conseguida através da adição da enzima catalase. Este processo é muito versátil devido à selectividade da enzima para o peróxido de hidrogénio ([www.h2o2.com/intro/interferences.html](http://www.h2o2.com/intro/interferences.html)).

A reacção também pode ser parada com a adição de sulfito ou bissulfito, uma vez que estes compostos reduzem quimicamente o peróxido de hidrogénio ([www.h2o2.com/intro/interferences.html](http://www.h2o2.com/intro/interferences.html)).

Realizaram-se, assim, diversas experiências para se estudar qual a melhor forma de parar a reacção, para que posteriormente fossem realizadas as determinações analíticas desejadas. Para além disto, e porque a reacção ocorre em fase homogénea, determinações (por exemplo de COT) ao longo da reacção implicam a necessidade de se parar a reacção nas amostras recolhidas periodicamente.

Escolheram-se dois métodos distintos para conseguir tal efeito, nomeadamente a elevação do pH com hidróxido de sódio 6N (adicionando-se 1 mL a 2 mL) e a adição

de sulfito de sódio, P.A. da Merck (em quantidades entre a 1 e 4 vezes a estequiométrica).

Nos ensaios realizados utilizou-se 1 L de uma solução de corante com uma concentração de 40 mg/L, escolhendo-se esta concentração pelo facto de ser a presente na água residual descarregada no processo de tingimento de algodão (Tabela 2.2, Capítulo 2). Utilizaram-se como condições operatórias para a oxidação química uma temperatura de  $30,0 \pm 1,0$  °C, uma concentração de peróxido de hidrogénio de 3 mM, uma concentração de ião ferroso de 0,018 mM, um pH de 3 e um tempo de reacção de 120 minutos.

Verificou-se que as condições operatórias testadas não permitiam parar a reacção de oxidação com reagente de Fenton, uma vez que a remoção de cor era superior nas amostras após paragem com sulfito do que a obtida a partir do resultado da análise da absorvância em contínuo, levando a concluir que a quantidade de sulfito adicionada era insuficiente para consumir o peróxido residual.

No que se refere à remoção de COT, não foi possível avaliar a interrupção da reacção com hidróxido de sódio, uma vez que quando se procedeu à determinação do COT surgiam dois picos referentes ao carbono total (CT), conforme se pode observar na Figura 3.1, pelo que não se utilizou este método para parar a reacção.

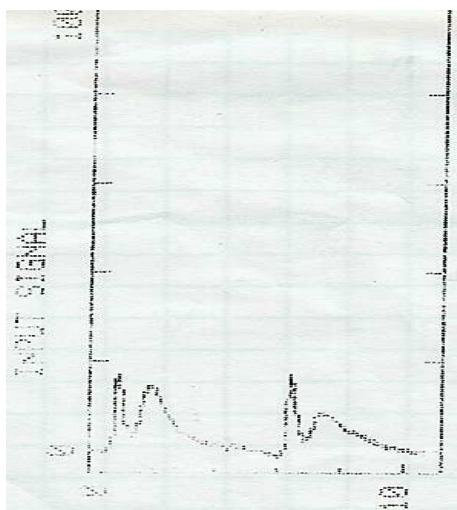


Figura 3.1 – Picos de CT na determinação de COT após paragem da reacção com hidróxido de sódio.

Utilizando sulfito de sódio para a paragem da reacção, a remoção de COT manteve-se praticamente constante ao longo da reacção, pelo que foi realizado um novo ensaio com uma solução de corante de concentração superior e que seguidamente se descreve, ensaio esse em que se usaram também maiores quantidades de sulfito.

Nesta experiência utilizou-se 1 L de solução de corante com uma concentração de 100 mg/L. As restantes condições operatórias foram as seguintes: pH 3, tempo de reacção de 120 minutos, concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  de 0,018 mM, concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de 3 mM e temperatura de  $30,0 \pm 1,0$  °C. No Apêndice E, encontram-se os resultados obtidos e calculados para esta experiência.

Relativamente à quantidade de sulfito de sódio a utilizar para parar a reacção, estudou-se o efeito de se adicionar 2, 4 e 6 vezes a quantidade estequiométrica face à quantidade de peróxido de hidrogénio utilizada (note-se que na reacção entre ambos, que ocorre de forma praticamente instantânea, a razão estequiométrica corresponde a uma relação 1:1 molar).

Determinou-se a absorvância a 560 nm com a recirculação da solução de corante em contínuo por espectrometria (Figura 3.2) e nas amostras retiradas ao longo da reacção (Figura 3.3), permitindo assim comparar a remoção de cor após a adição de sulfito de sódio com os valores que se obtiveram a partir das leituras efectuadas no interior do reactor.

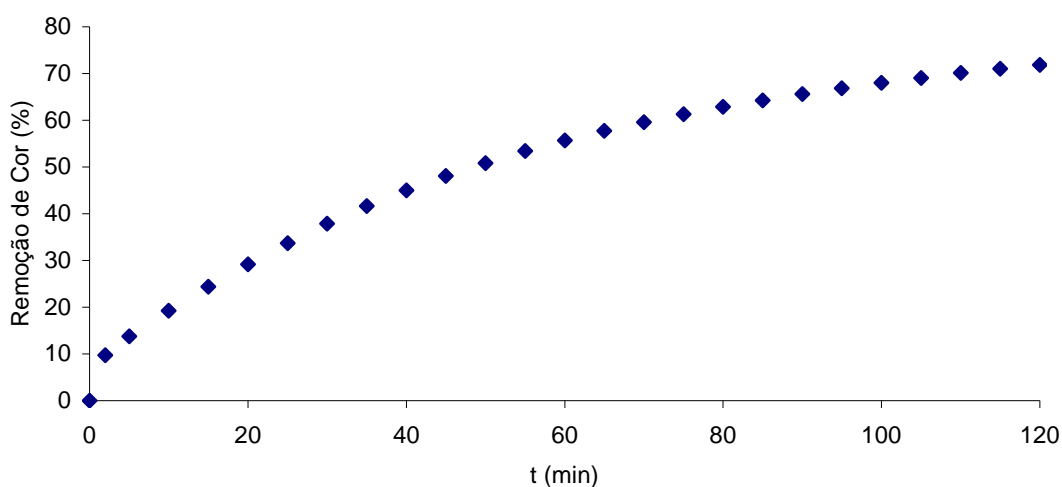


Figura 3.2 – Evolução da remoção de cor ao longo da oxidação.

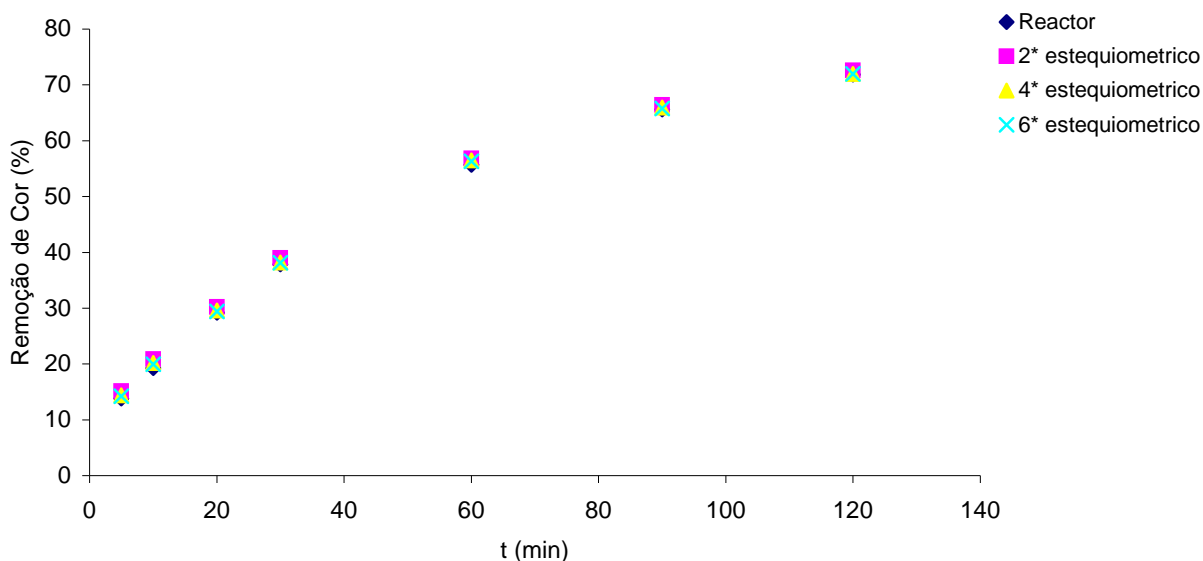


Figura 3.3 – Comparação da remoção de cor no reactor e após a adição de sulfito de sódio.

A remoção de cor aumenta ao longo do tempo, conforme se observa na Figura 3.2, tendendo para um valor constante de cerca de 72,0% após 120 minutos de reacção.

Observando os valores apresentados na Figura 3.3 conclui-se que não ocorrem grandes diferenças na remoção de cor para as três quantidades de sulfito de sódio utilizadas. Nas experiências que se realizaram posteriormente utilizou-se uma quantidade de sulfito de sódio de 6 vezes a estequiométrica para garantir que a reacção cessa efectivamente.

Relativamente à cor da solução, verificou-se no decorrer da experiência uma alteração de vermelho para amarelo claro (Figura 3.4). Traçaram-se, então, os espectros das três amostras referentes às diferentes quantidades de sulfito de sódio utilizadas, obtidas ao fim de 120 minutos. Estes espectros encontram-se no Apêndice E (Figura E.1), verificando-se que o pico do visível diminui com a oxidação e apresenta uma absorvância máxima nos comprimentos de onda do ultra-violeta (300 nm), o que se deve à presença de compostos orgânicos residuais.

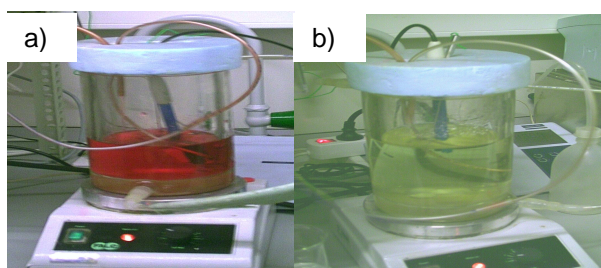


Figura 3.4 – Aspecto da solução: a) de corante, b) após oxidação química.

### 3.2 Ensaio Preliminar - Efeito das Condições Operatórias na Remoção de Cor e de COT

Nesta experiência preliminar pretendeu-se avaliar a remoção de COT, uma vez que nas experiências anteriores se verificaram pequenas oscilações na remoção de COT ao longo do tempo, o que pode ser devido ao baixo teor de matéria orgânica. Utilizou-se 1 L de solução com uma concentração de 100 mg/L de corante, pH 3, temperatura de  $30,0 \pm 1,0$  °C, prolongando-se a reacção por 120 minutos. Aumentou-se a concentração de peróxido de hidrogénio para 8,8 mM com base em estudos anteriores (Azbar et al., 2004; Ramirez et. al, 2005) e a concentração de ferro para 0,27 mM. Os resultados experimentais e calculados encontram-se no Apêndice E.

No que se refere à evolução da remoção de cor ao longo do tempo, pode-se observar na Figura 3.5 que a remoção aumenta até 10 minutos de reacção e após este tempo mantém-se praticamente constante, pelo que se pode concluir que a remoção de cor é muito rápida. Após 10 minutos de reacção atingiu-se uma redução de absorvância de 98,3%.

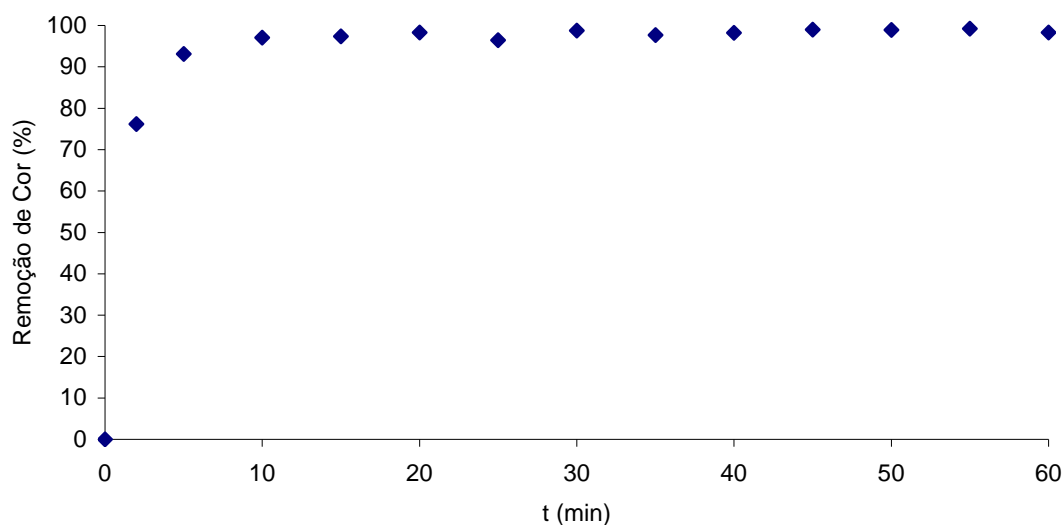


Figura 3.5 – Evolução da remoção de cor ao longo do período de reacção.

Ao longo desta experiência observou-se também uma alteração da cor, com passagem de vermelho para amarelo muito claro pelo que se determinaram os espectros no UV/visível (Figura E.2, Apêndice E). Constata-se novamente um único pico de absorvância no comprimento de onda de 300 nm.

Nesta experiência retiraram-se amostras ao longo do tempo, nas quais se determinou o COT após a adição de sulfito de sódio numa proporção de seis vezes a quantidade

estequiométrica face ao peróxido de hidrogénio inicialmente adicionado. Na Figura 3.6 apresenta-se a evolução da remoção de COT ao longo do tempo de reacção.

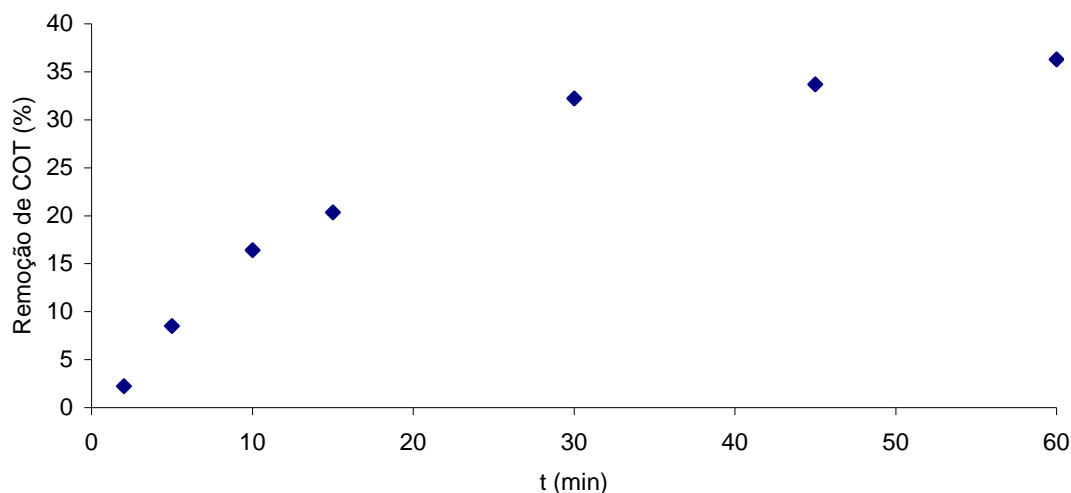


Figura 3.6 – Percentagem de remoção de COT ao longo da reacção.

As condições operatórias testadas neste ensaio permitiram oxidar parte da matéria orgânica em solução, uma vez que se conseguiu remover algum do COT. Conforme se observa na Figura 3.6, a remoção de COT é muito rápida num período inicial e, após esse período (30 minutos), é mais lenta, conseguindo-se remoções de COT de 32,2 e 36,3%, ao fim de 30 e 60 minutos, respectivamente.

Pelos resultados obtidos verifica-se que, utilizando as condições operatórias testadas, a remoção de cor é muito rápida, concluindo-se em cerca de 10 minutos, enquanto que a oxidação da matéria orgânica é muito mais lenta, necessitando-se de tempos de contacto superiores (30 a 60 minutos).

### 3.3 Influência da Presença do Peróxido de Hidrogénio e do Ião Ferroso

Para avaliar a influência da presença do peróxido de hidrogénio e do ião ferroso, isoladamente, na determinação da cor e COT, realizaram-se dois ensaios com 1 L de solução de 100 mg/L de corante, a pH 3, temperatura de  $30,0 \pm 1,0$  °C e tempo de reacção de 60 minutos. No primeiro ensaio utilizou-se uma concentração de peróxido de hidrogénio de 8,8 mM na ausência de ião ferroso e no segundo não se utilizou peróxido de hidrogénio e a concentração de ferro foi de 0,27 mM. Os resultados experimentais e calculados encontram-se no Apêndice E.



Nas Figuras 3.7 e 3.8 apresentam-se os resultados referentes às razões entre a absorvância após oxidação e absorvância inicial ( $A/A_0$ ) e carbono orgânico total e carbono orgânico total inicial ( $COT/COT_0$ ) observados ao longo do período de reacção, respectivamente, podendo-se verificar que em relação à cor (medida pela variação da absorvância a 560 nm) não ocorrem variações significativas nos dois ensaios. No que se refere à razão  $COT/COT_0$  nota-se que ocorre uma pequena diminuição nos primeiros 5 minutos, sendo mais significativa no ensaio em que se utilizou só ferro, ficando praticamente constante após esse período inicial. Pode assim concluir-se que com a utilização de peróxido de hidrogénio, sem adição de catalisador, praticamente não ocorre a oxidação química do corante. No ensaio em que se usa apenas ferro, a ligeira remoção de COT detectada pode dever-se a erros analíticos, já que a redução de cor é insignificante, ou a alguma remoção por processo de coagulação/floculação química.

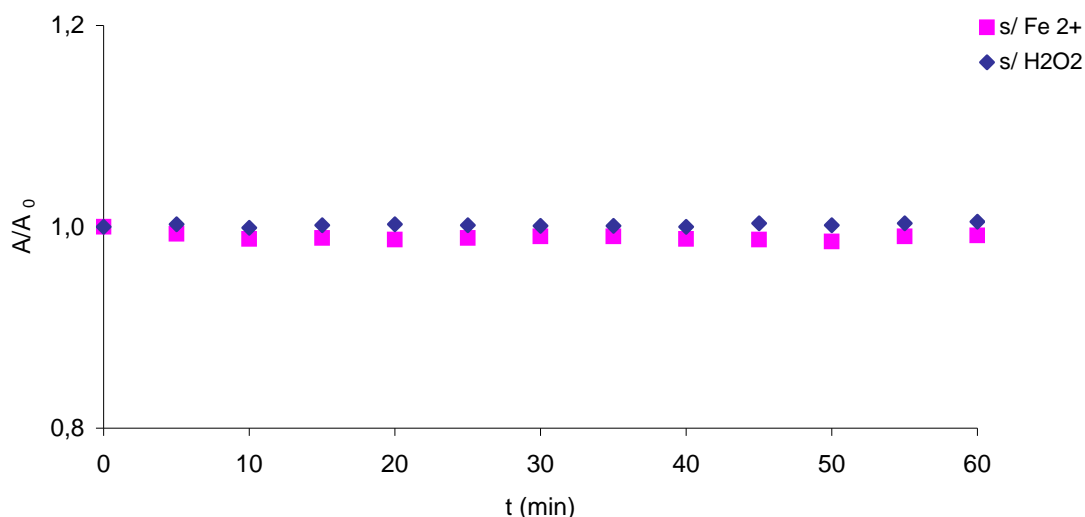


Figura 3.7 – Evolução temporal da razão  $A/A_0$ .

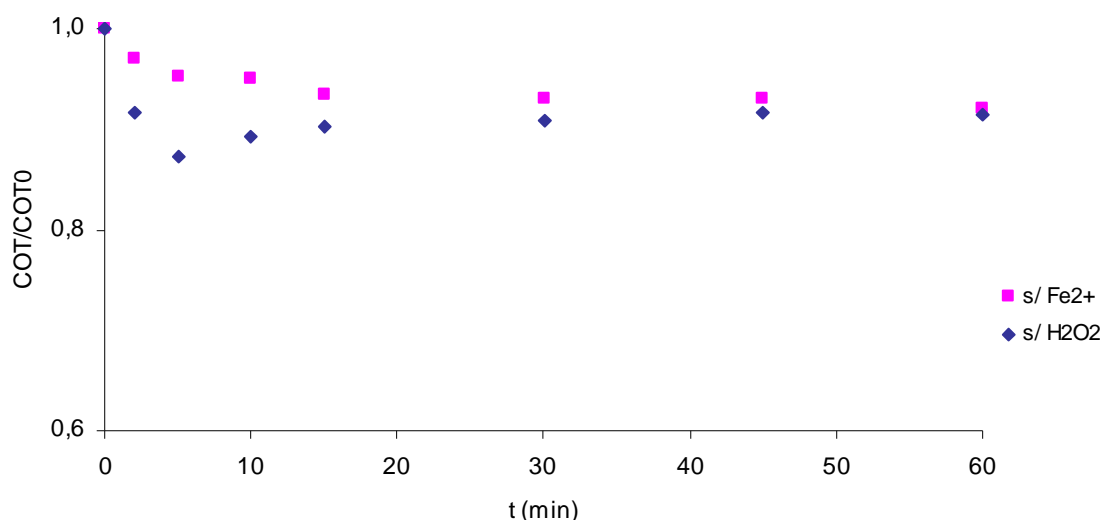


Figura 3.8 – Variação da razão COT/COT<sub>0</sub> ao longo da reacção.

Nestes dois ensaios não se verificou alteração de cor, permanecendo a solução vermelha durante todo o período, conforme se pode observar pelos espectros no UV/visível (Figuras E.3 e E.4, Apêndice E).

### 3.4 Planeamento Experimental

No planeamento experimental é necessário possuir algum conhecimento prévio de como se comporta o sistema para se poderem definir as variáveis a considerar e em que níveis. Assim, procedeu-se à realização de ensaios preliminares de modo a avaliar a dependência do sistema (em termos de remoção de cor e COT) relativamente às variáveis processuais.

Seguidamente descrevem-se os ensaios destinados a estabelecer as condições “óptimas” para o pH e tempo de reacção. Posteriormente analisam-se os efeitos dos restantes parâmetros.

#### 3.4.1 Influência do pH

Realizaram-se ensaios preliminares para avaliar a influência do pH no processo de oxidação com reagente de Fenton. Para tal utilizou-se 500 mL de solução de corante com uma concentração de 100 mg/L, fixou-se a temperatura em  $30,0 \pm 1,0$  °C, a concentração de ferro em 0,27 mM, a concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em 8,8 mM, o tempo de

reação em 120 minutos e variou-se o pH (2,0; 3,0; 3,5; 4,0 e 5,0). Os resultados experimentais encontram-se no Apêndice E.

Para as condições operatórias testadas verifica-se que, para pH 3,0 e 3,5, não ocorrem grandes diferenças nos resultados, sendo estes os valores de pH a que correspondem simultaneamente maiores remoções de cor e COT (Figuras 3.9 e 3.10).

A obtenção de melhores resultados na gama de pH 3,0 - 3,5 vai de encontro ao esperado, uma vez que para pH superior a 4 pode ocorrer a precipitação de hidróxidos de ferro (Oliveira et al, 2006) e a decomposição catalítica do peróxido de hidrogénio em água e oxigénio (Ramirez et al, 2006). Por outro lado, para valores de pH < 3 a regeneração de ião ferroso através da reação do  $\text{Fe}^{3+}$  com o peróxido de hidrogénio é, em parte, inibida (Lin e Lo, 1997).

No ensaio a pH inicial 3,0 observa-se que após 15 minutos de reação ( $15 \leq t \leq 120$  min) a remoção de cor conseguida varia entre 97,8 e 99,6% e no ensaio a pH 3,5 varia entre 95,5 e 99,4% (Figura 3.9). No que se refere à mineralização de matéria orgânica (Figura 3.10), verifica-se que a pH 3,0 se conseguiram remoções de COT de 30,1% ao fim de 45 minutos, não apresentando grandes variações para os tempos de 60 e 90 minutos (a remoção passa para 31,0 e 31,3%, respectivamente). Na experiência a pH 3,5 a remoção de COT ao fim de 45 minutos é de 28,8% e também não apresenta grandes alterações para os tempos de 60 e 90 minutos, tendo-se atingido remoções de 31,3 e 31,4%, respectivamente. Para os dois ensaios (pH 3,0 e 3,5) o valor de remoção de COT ao fim de 120 minutos aumentou ligeiramente.

Assim, para as experiências realizadas posteriormente optou-se pelo pH 3,5. Para além de ser um dos valores de pH que apresenta melhores resultados, permite também gastar menos ácido para o ajuste do pH, uma vez que os efluentes das tinturarias têxteis são, em geral, alcalinos.

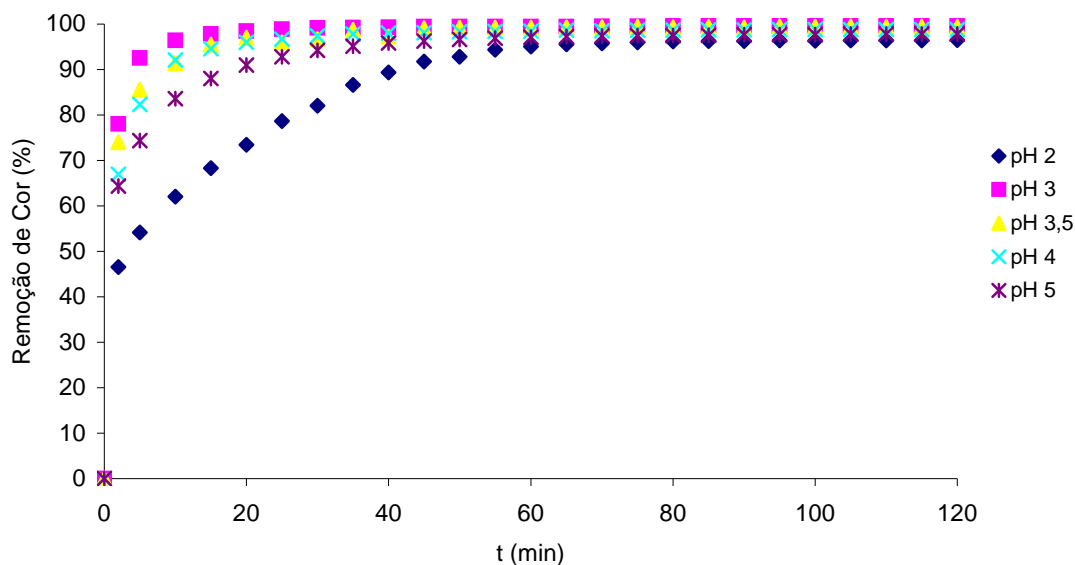


Figura 3.9 – Efeito do pH na remoção cor ao longo do período de reacção.

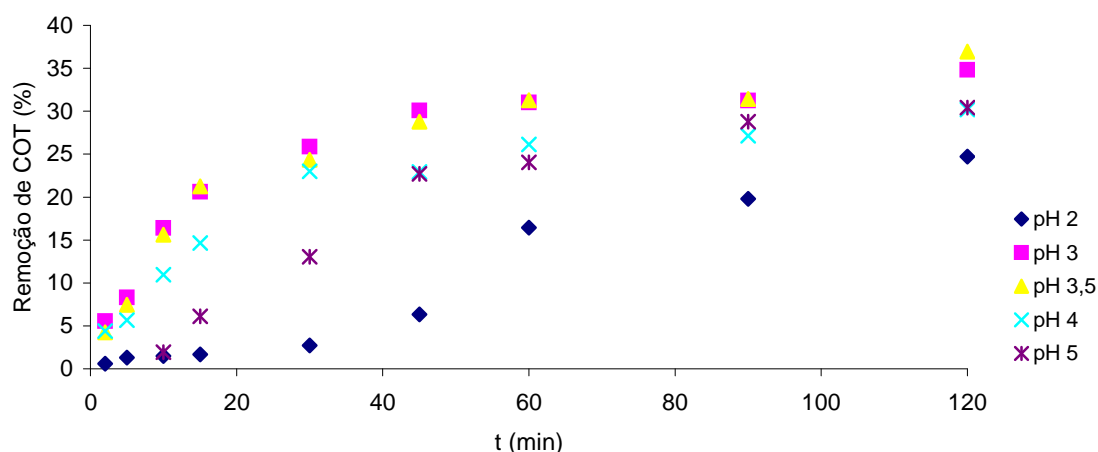


Figura 3.10 – Avaliação do efeito do pH na remoção de COT ao longo da oxidação.

Relativamente à alteração da cor observou-se que, com a adição do peróxido de hidrogénio, a solução passou de vermelho para castanho e, durante o processo de oxidação química, passou para amarelo claro, conforme se pode observar na Figura 3.11, e pelos espectros obtidos ao longo do tempo (Apêndice E). Analisando os espectros (Figuras E.5 a E.9) constata-se que para os valores de pH 2,0 e 5,0, para os tempos de 2 a 15/30 minutos, ainda surgem picos a 560 nm e a 300 nm, enquanto que para pH 3,5, 4,0 e 5,0 só para o tempo de 2-5/10 minutos de reacção surgem picos a 560 nm. Para tempos posteriores não aparece nenhum pico na região do visível, surgindo unicamente um pico no comprimento de onda de 300 nm que corresponde aos compostos orgânicos formados, pico esse que vai diminuindo de amplitude ao

longo do tempo. Este comportamento vai de encontro ao esperado uma vez que está ocorrer a mineralização da matéria orgânica no decorrer da oxidação. Também se verificou que, para alguns ensaios e para os tempos iniciais, os picos a 300 nm são superiores aos do corante, devido ao facto de a oxidação originar compostos intermediários que absorvem a este comprimento de onda.

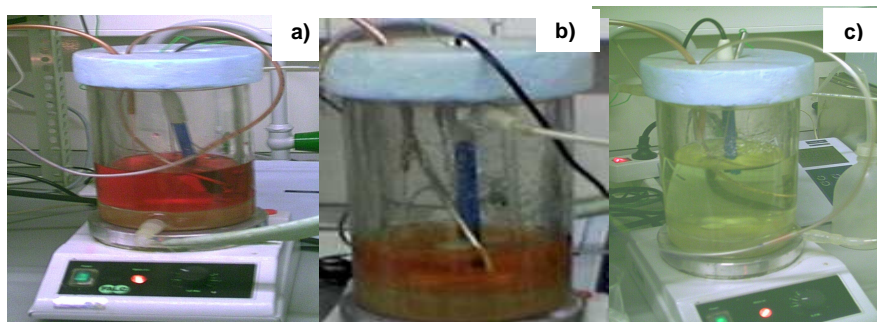


Figura 3.11 – Aspecto da solução: a) corante; b) após adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; c) após 120 minutos de oxidação com Reagente de Fenton.

### 3.4.2 Influência do Tempo de Reacção

Para avaliar a influência do tempo reaccional no processo oxidativo com reagente de Fenton realizaram-se dois ensaios, retirando-se amostras ao longo do tempo. Nesses ensaios utilizaram-se 500 mL de solução de corante com uma concentração de 100 mg/L, e operou-se a uma temperatura de  $30,0 \pm 1,0$  °C, concentração de ferro de 0,27 mM e concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  8,8 mM. O tempo de reacção foi aumentado para 240 minutos, tendo-se variado o pH entre 3,0 e 3,5 (ver resultados obtidos no Apêndice E). A realização de dois ensaios a diferentes valores de pH teve como objectivo verificar a reprodutibilidade dos resultados anteriormente obtidos, quer para a remoção de cor, quer para a mineralização de matéria orgânica.

No que se refere à remoção de cor, pode observar-se na Figura 3.12 que ocorre um decréscimo mais acentuado no período inicial da reacção (até aos 15 minutos), que se deve ao facto de a reacção entre o ião ferroso e o peróxido de hidrogénio apresentar uma constante cinética elevada ( $53 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ ) e consequentemente a velocidade de reacção ser rápida (Ramirez et al., 2005). Após os 15 minutos o decaimento da cor é muito mais lento, mantendo-se um valor praticamente constante até ao fim da reacção, para os dois ensaios realizados, uma vez que a velocidade de regeneração do ferro é lenta porque apresenta uma constante cinética muito baixa ( $0,02 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ ) (Ramirez et al., 2005).

Após 240 minutos de reacção, para o ensaio a pH 3,0, atingiu-se uma remoção de cor de 98,4% e para o de pH 3,5 uma remoção de 97,7%, sendo estes valores próximos dos atingidos nos ensaios descritos na secção anterior, pelo que se pode concluir que o processo relativamente à remoção de cor é reprodutível.

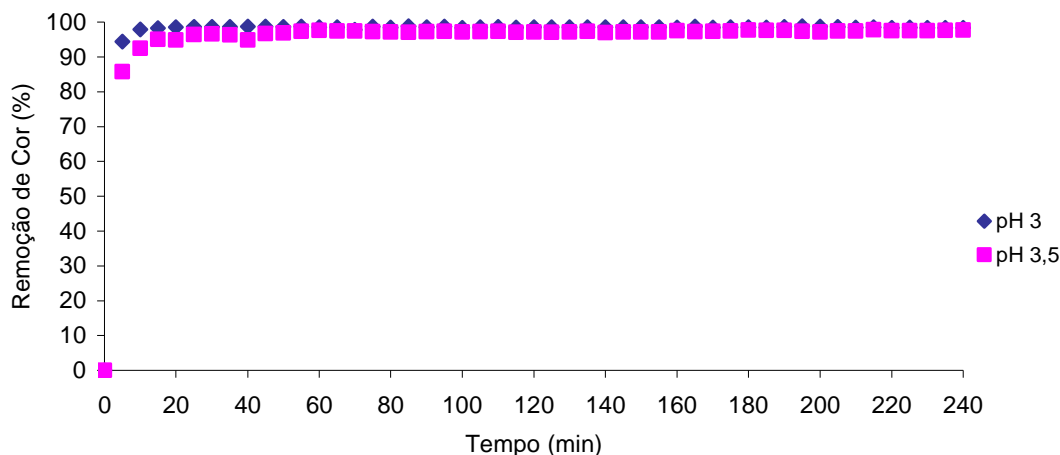


Figura 3.12 – Variação da remoção de cor ao longo do processo oxidativo com reagente de Fenton.

Nesta experiência voltou-se a verificar uma alteração de cor de vermelho para vermelho/acastanhado com a adição do peróxido de hidrogénio e no fim da reacção a solução apresentava uma cor amarela muito clara, pelo que se registaram os espectros para as amostras retiradas ao longo do tempo (Apêndice E – Figuras E.10 e E.11). Verifica-se que, para os dois ensaios, praticamente só surge um pico ao comprimento de onda de 300 nm que, como já foi referido anteriormente, é referente aos compostos orgânicos, pico esse que vai diminuindo de amplitude ao longo da reacção.

Relativamente à mineralização da matéria orgânica (Figura 3.13), verifica-se que para pH 3,0, após os 60 minutos de reacção, se atingiram remoções de COT de 34,9% e, após este tempo, a percentagem de remoção ficou praticamente constante. Para o ensaio a pH 3,5 obtiveram-se remoções que vão de 33,0 a 44,2% entre 60 e 240 minutos.

Comparando os resultados obtidos para a remoção de COT nestes dois ensaios com os obtidos para as experiências descritas no ponto anterior, verifica-se que são muito próximos, podendo as diferenças estar associadas a erro do método analítico, pelo que se pode afirmar que os ensaios são reprodutíveis.

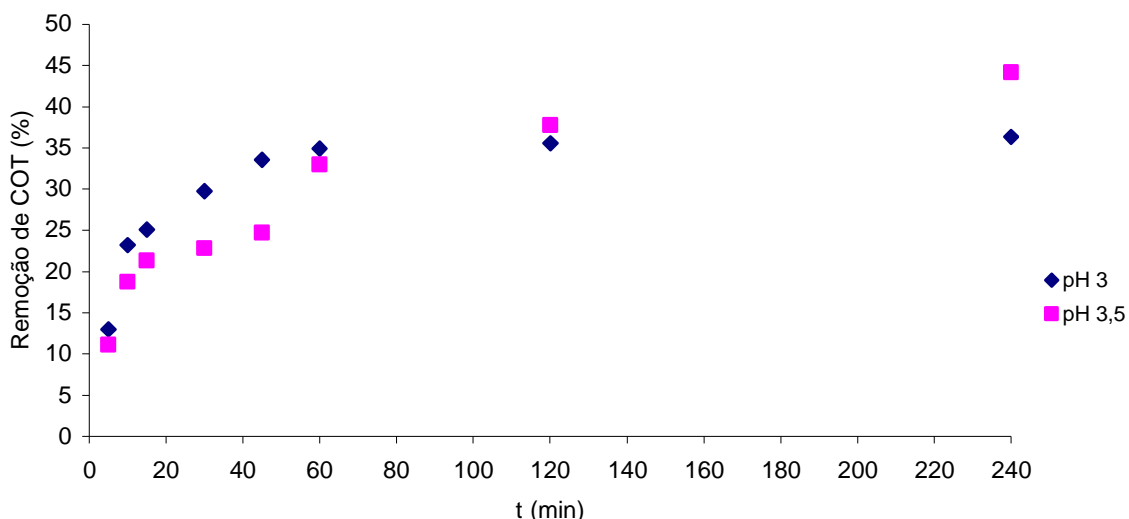


Figura 3.13 – Variação da remoção de COT com o tempo de reacção.

A realização destes dois ensaios permitiu fixar o tempo de reacção em 120 minutos, uma vez que a remoção de COT para tempos superiores não aumentou significativamente. Por outro lado, a remoção de corante ocorre numa fase inicial (até aos 15 minutos), por ser um processo muito rápido. Finalmente, convém mencionar que é necessário que a solução final contenha uma quantidade considerável de matéria orgânica para o reactor biológico, sendo o principal objectivo do processo oxidativo com o reagente de Fenton remover cor e tornar o efluente biodegradável.

Seguidamente descrevem-se os ensaios que permitiram estabelecer os níveis para o planeamento experimental referentes à temperatura, concentração de peróxido de hidrogénio e concentração de ferro.

### 3.4.3 Influência da Temperatura

De modo a estabelecer o nível adequado da temperatura para a oxidação química com reagente de Fenton, realizaram-se ensaios com 500 mL de solução de corante com concentração de 100 mg/L, nas condições operatórias seguintes: concentração de ferro de 0,27 mM, concentração de  $H_2O_2$  de 8,8 mM, tempo de reacção de 120 minutos, pH de 3,5 e temperaturas de 20, 30, 50 e  $70 \pm 1,0$  °C. Os resultados obtidos nestes ensaios podem-se observar no Apêndice E.

Quanto à remoção de cor, cujos resultados são apresentados na Figura 3.14, verificou-se que, até cerca de 20 minutos de reacção, a velocidade aumenta com a temperatura, devido à dependência exponencial das constantes cinéticas da

temperatura (Lei de Arrhenius). Depois disso, a percentagem de remoção de cor permanece praticamente constante (cerca de 99%), para temperaturas até 50 °C. A partir de cerca de 60 min, porém, a percentagem de remoção para a temperatura de 70 °C diminuiu ligeiramente, em resultado da decomposição catalítica do peróxido de hidrogénio em água e oxigénio. Consequentemente, a sua quantidade disponível para formar radicais hidroxilo é menor e assim ocorre uma menor remoção de corante.

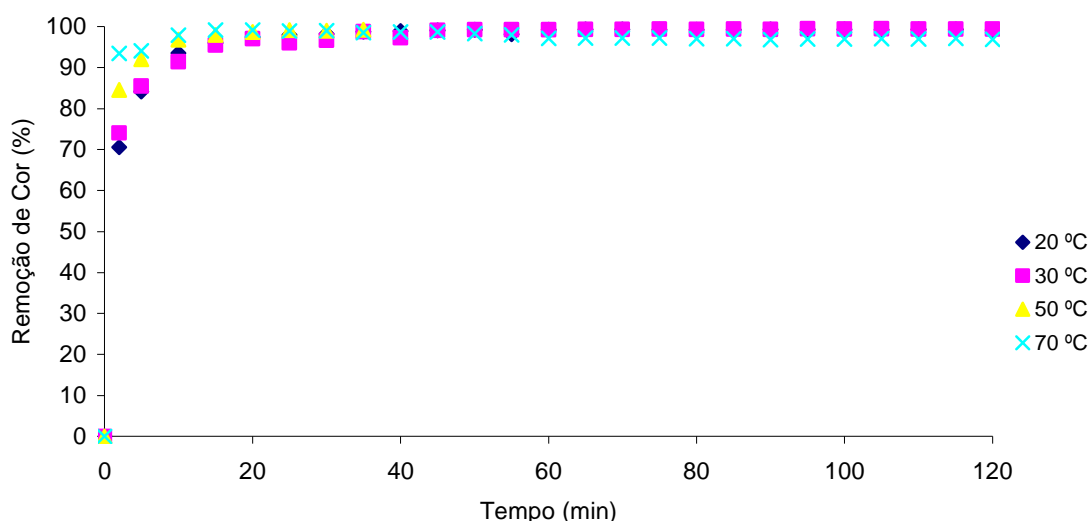


Figura 3.14 – Variação da remoção de cor com o tempo de reacção para as diferentes temperaturas testadas.

Visualmente, observou-se novamente uma alteração da cor no decorrer do processo oxidativo, passando primeiramente de vermelho para castanho, com a adição do peróxido de hidrogénio, e, com o decorrer da oxidação, para amarelo muito claro, pelo que se traçaram os espectros no UV/visível (Apêndice E – Figuras E.12 a E.15). Verificou-se que, para todos os ensaios realizados e para todos os tempos de reacção, com a excepção dos ensaios entre 20 °C e 50 °C e tempos de 2 a 10 minutos, só aparece o pico a 300 nm, que diminui à medida que a oxidação prossegue, pelo que se pode afirmar que ocorre remoção do corante. Verifica-se também, pela análise dos espectros, que, para os tempos iniciais da reacção, o pico a 300 nm é superior ao do corante, com a excepção do ensaio a 70 °C, o que é devido à formação de compostos intermédiaários que absorvem a 300 nm, conforme já referido anteriormente.

Relativamente à remoção de COT, e conforme se pode observar na Figura 3.15, o aumento da temperatura leva a um aumento da remoção de matéria orgânica e da respectiva velocidade de remoção, conseguindo-se ao fim de apenas 5 minutos de reacção remoções de 15,1% e 19,8% para as temperaturas de 50 e 70 °C, respectivamente. Para tempos de reacção superiores a 45 minutos a oxidação de



matéria orgânica é mais lenta, atingindo-se remoções de COT de 32,3%, 36,9%, 39,9% e 49,0% a 20, 30, 50 e 70 °C, respectivamente, após 120 minutos.

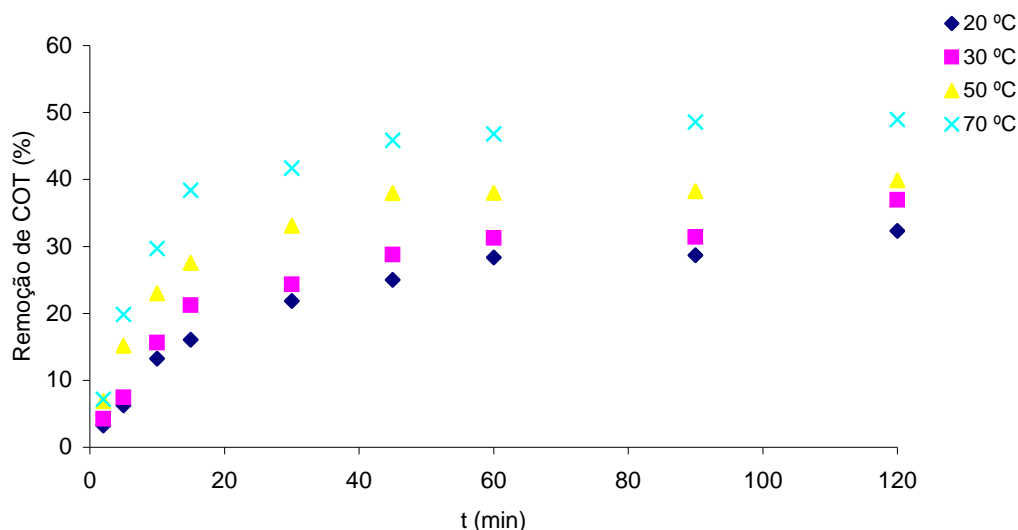


Figura 3.15 – Evolução temporal da remoção de COT para as temperaturas estudadas.

A temperatura para os ensaios subsequentes foi fixada em 30 °C, uma vez que a esta temperatura é possível obter remoções de cor consideráveis, que é o principal objectivo da oxidação com reagente de Fenton, com um menor consumo de energia.

#### 3.4.4 Influência da Concentração de Ião Ferroso

Realizaram-se quatro experiências de modo a avaliar a influência da concentração de ião ferroso na remoção de cor e COT. Nestas experiências procedeu-se à oxidação de 500 mL de solução de corante a 100 mg/L e fixou-se o pH em 3,5, a temperatura em  $30,0 \pm 1,0$  °C, o tempo de reacção em 120 minutos, a concentração de peróxido de hidrogénio em 8,8 mM e variou-se a concentração de ião ferroso entre 0,13 e 1,1 mM, apresentando-se no Apêndice E os resultados obtidos.

Na Figura 3.16 pode-se observar a evolução temporal da remoção de COT para as concentrações de ião ferroso estudadas, podendo-se constatar que, para tempos de reacção curtos (cerca de 10 minutos), a remoção de matéria orgânica aparentemente aumenta com a concentração de ião ferroso. Contudo, para tempos superiores, a remoção aumenta menos para as concentrações de 0,54 e 1,1 mM, justificando-se o sucedido pela ocorrência de reacções paralelas e indesejáveis entre o excesso de ferro e os radicais, segundo as equações 1.2, 1.5 e 1.6. Consequentemente, a concentração do radical disponível para oxidar a matéria orgânica diminui. A

concentração de ferro que apresenta melhores resultados na mineralização da matéria orgânica após 120 minutos é a de 0,27 mM, conseguindo-se, com esta concentração, 36,9% de remoção de COT.

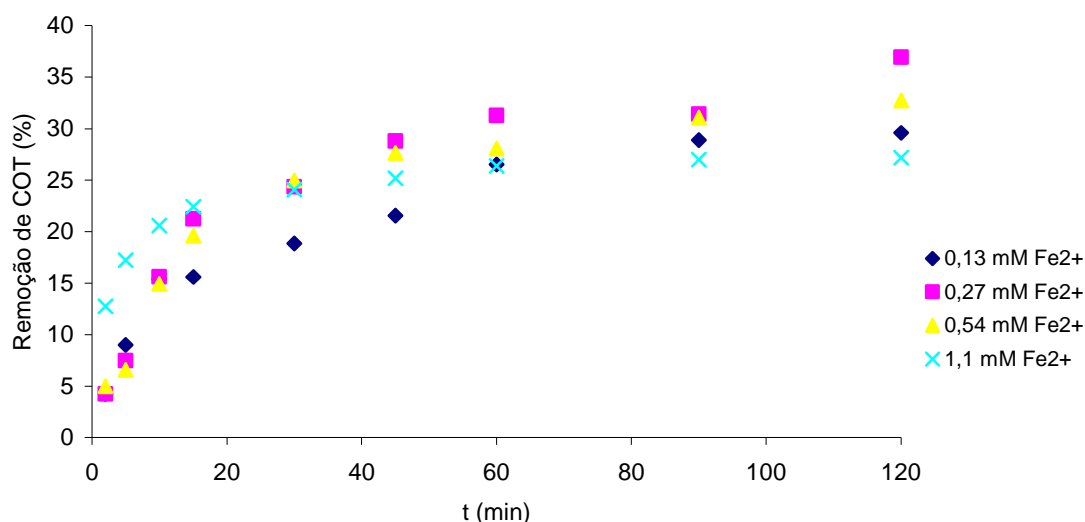


Figura 3.16 – Variação temporal da remoção de COT (%) para as diferentes concentrações de ferro estudadas.

Na Figura 3.17 apresentam-se os resultados da remoção de cor ao longo do período de reação para as diferentes concentrações de ião ferroso testadas, verificando-se que para as concentrações de 0,13 e 0,27 mM se obtêm remoções, no período de 25 a 120 minutos, entre 96,3 e 97,6% e 96,0 e 99,4%, respectivamente, ao passo que, para concentrações de 0,54 e 1,1 mM, a remoção é significativamente inferior (73,5 a 86,0% e 58,0 a 67,2 %, em igual período). A diminuição da remoção de cor para concentrações acima de 0,27 mM pode dever-se às reações do ferro em excesso com os radicais, conforme anteriormente explicado. Por outro lado, no decorrer dos dois ensaios com concentrações de ferro mais elevadas verificou-se a precipitação de hidróxido de ferro, tornando a solução turva (Figura 3.18).

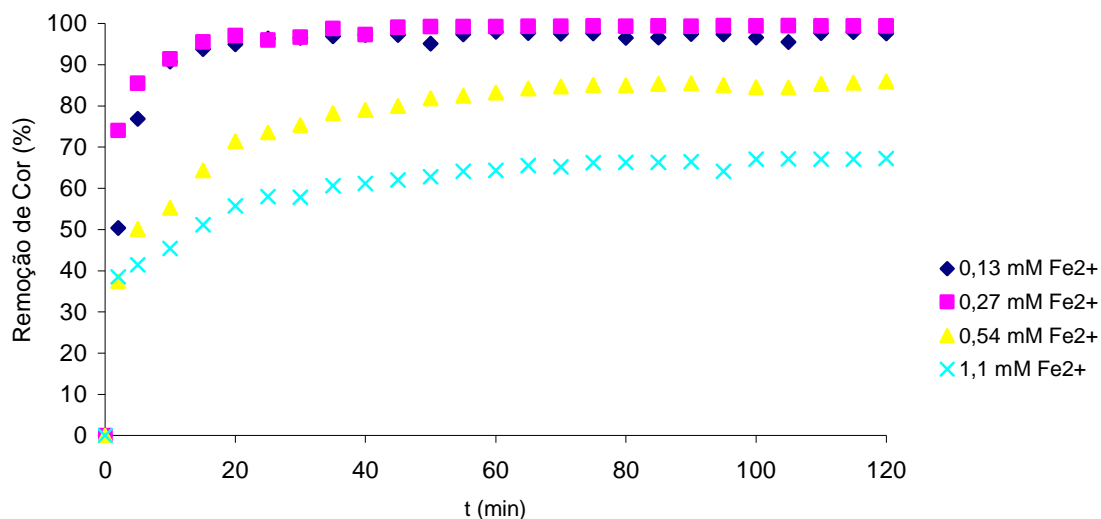


Figura 3.17 – Evolução temporal da percentagem de remoção de cor para as diferentes concentrações de ião ferroso utilizadas.



Figura 3.18 – Aspecto da solução turva num ensaio com concentração elevada de ferro.

### 3.4.5 Influência da Concentração de Peróxido de Hidrogénio

Para avaliar a influência da concentração do peróxido de hidrogénio no processo oxidativo, realizaram-se experiências com 500 mL de solução de corante com concentração de 100 mg/L, tendo-se fixado o tempo de reacção em 120 minutos, a temperatura em  $30,0 \pm 1,0$  °C, o pH em 3,5, a concentração de ferro em 0,27 mM e a concentração de peróxido de hidrogénio foi variada entre 2,9 mM e 17,6 mM. Os resultados obtidos nestas experiências encontram-se no Apêndice E.

Na Figura 3.19 apresenta-se a evolução temporal da remoção da cor no processo oxidativo. Pode-se constatar que com o aumento da concentração de peróxido de hidrogénio até 5,9-8,8 mM a remoção de cor e a velocidade inicial também aumentam, mas para concentrações superiores a remoção mantém-se inalterada e a velocidade

inicial diminui. A ocorrência deste fenómeno pode ser justificada pelo facto de que quando existe elevada concentração de peróxido de hidrogénio em solução este reage com os radicais hidroxilo (ver eq. 1.7) e, conseqüentemente, diminui a sua concentração e a eficiência do processo (Lin e Lo, 1997).

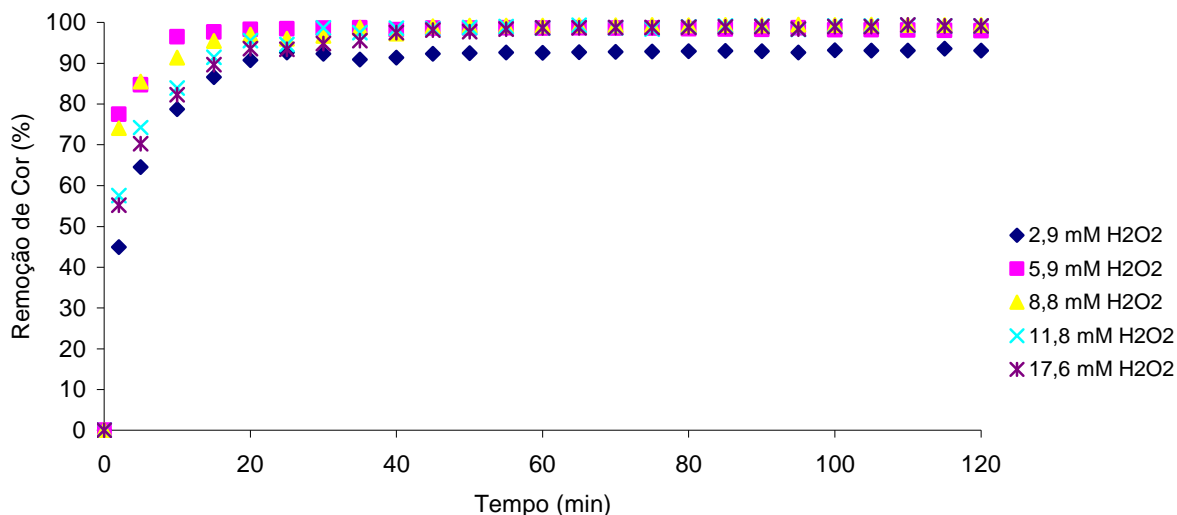


Figura 3.19 – Variação da percentagem de remoção de cor ao longo do processo oxidativo para diferentes concentrações de peróxido de hidrogénio.

Pela análise da Figura 3.19 verifica-se também que a partir dos 30 minutos de reacção se atinge uma remoção praticamente constante para todas as concentrações de peróxido testadas, atingindo-se, após 120 minutos, remoções superiores a 98%, excepto para uma concentração de peróxido de hidrogénio de 2,9 mM, que conduziu a uma remoção final de cerca de 93%.

No que se refere à mineralização da matéria orgânica, contabilizada pela remoção de COT (Figura 3.20), verifica-se que esta aumenta para as duas concentrações de peróxido mais baixas testadas, mas para as concentrações de 8,8, 11,8 e 17,6 mM a remoção diminui. Tal comportamento pode ser atribuído à reacção do excesso de peróxido de hidrogénio com o radical hidroxilo, diminuindo assim a quantidade deste radical em solução e conseqüentemente o grau de oxidação da matéria orgânica.

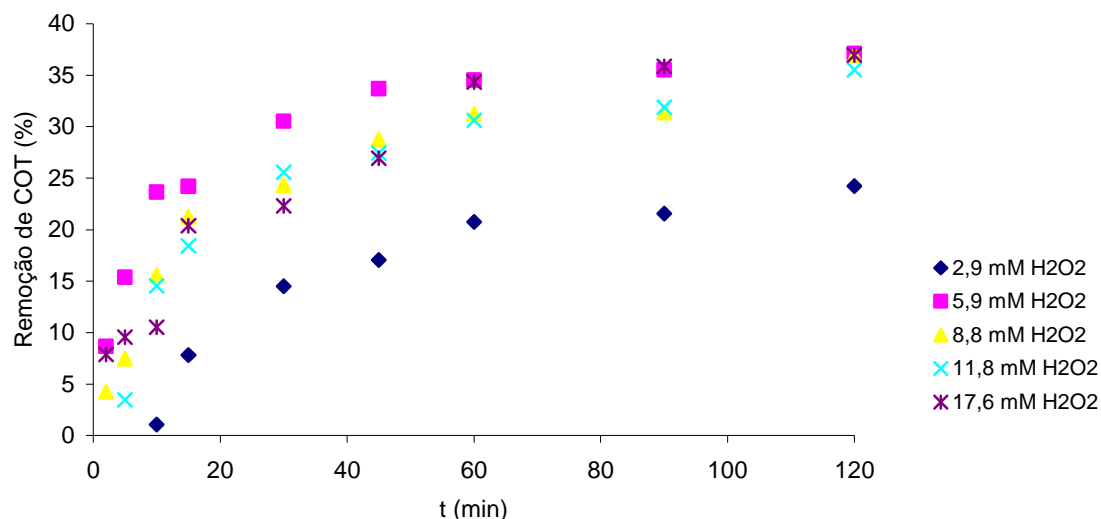


Figura 3.20 – Evolução temporal da remoção de COT para as concentrações de peróxido de hidrogénio estudadas.

### 3.4.6 Plano Factorial tipo $2^3$ com Expansão (Desenho Composto Centrado - DCC)

Após os ensaios exploratórios, onde se seleccionaram as variáveis e os níveis a estudar no tratamento oxidativo com reagente de Fenton, construiu-se um desenho factorial a dois níveis (-1/+1) e três variáveis, ou seja, um planeamento do tipo  $2^3$ . Procedeu-se a uma expansão para os níveis extremos -1,682/+1,682, constituindo-se um desenho composto centrado (DCC) de modo tentar estabelecer uma relação quadrática entre as variáveis e as respostas e determinar o ponto óptimo para cada variável. O estudo implicou a realização de dezassete ensaios, dos quais oito do desenho experimental, três no ponto médio e seis referentes às expansões.

Para avaliar a eficiência definiu-se como respostas do processo oxidativo a remoção de COT ao fim de 120 minutos de reacção e a remoção de cor ao fim de 15 e 120 minutos de oxidação. Os valores das respostas obtidas foram analisadas segundo o algoritmo de Yates, que permitiu avaliar os efeitos e interacções existentes, assim como calcular os coeficientes da equação polinomial de 2º grau, a qual permite obter as representações gráficas das superfícies de resposta.

Na Tabela 3.1 apresenta-se a correspondência entre os níveis e os valores de cada factor estudado.

Tabela 3.1 – Níveis dos parâmetros estudados no planejamento experimental  $2^3$  expandido.

Parâmetro	Nível				
	-1,682	-1	0	+1	+1,682
T (°C)	6	20	40	60	74
[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (mM)	0,4	2,9	6,6	10,3	12,3
[Fe <sup>2+</sup> ] (mM)	0,12	0,18	0,27	0,36	0,42

Os ensaios foram realizados a pH 3,5 e as restantes condições operatórias foram as variáveis segundo o algoritmo de Yates, conforme se apresenta na Tabela 3.2. Nesta Tabela também se apresentam as respostas obtidas experimentalmente. No Apêndice E apresentam-se os resultados obtidos para o COT e absorvância a 560 nm.

Tabela 3.2 – Planejamento dos ensaios e respectivas respostas.

Ensaio	T (x <sub>1</sub> )	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (x <sub>2</sub> )	[Fe <sup>2+</sup> ] (x <sub>3</sub> )	Remoção de COT (%)	Remoção de Cor <sub>15 min</sub> (%)	Remoção de Cor <sub>120 min</sub> (%)
1	-1	-1	-1	27,4	86,2	97,6
2	+1	-1	-1	50,4	84,5	97,7
3	-1	+1	-1	24,3	81,2	97,9
4	+1	+1	-1	51,5	93,7	99,2
5	-1	-1	+1	29,7	79,5	98,1
6	+1	-1	+1	38,6	87,1	96,7
7	-1	+1	+1	31,8	84,2	98,8
8	+1	+1	+1	42,3	87,1	99,6
9	0	0	0	43,6	90,9	98,3
10	0	0	0	39,8	74,7	92,9
11	0	0	0	43,9	82,2	98,4
E1	-1,682	0	0	19,4	51,8	87,8
E2	+1,682	0	0	47,5	95,9	96,3
E3	0	-1,682	0	35,8	75,8	88,9
E4	0	+1,682	0	46,9	89,2	99,8
E5	0	0	-1,682	33,3	80,1	99,2
E6	0	0	+1,682	47,5	91,6	99,2

Os resultados experimentais da percentagem de remoção de COT e de cor encontram-se na Tabela 3.2, tendo-se ajustando a estes valores um modelo quadrático (eq. 3.1), que considera os efeitos lineares, quadráticos e as interacções dos três parâmetros, ajuste esse que foi feito recorrendo ao software J.M.P. 5.

$$\begin{aligned} \% \text{ Remoção} = & \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{11} x_1^2 + \beta_{22} x_2^2 + \beta_{33} x_3^2 + \\ & + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 \end{aligned} \quad (3.1)$$

Na análise estatística, primeiramente realizou-se um estudo da adequabilidade do modelo, pelo que se utilizou um teste de análise de variância e de ajuste do modelo cuja descrição se encontra no Apêndice H, apresentando-se nas Tabelas 3.3 a 3.5 os resultados obtidos.

Analisando os resultados estatísticos pode verificar-se que, na análise de variância, o valor de F obtido para a percentagem de remoção de COT é superior ao valor F de Fisher tabelado ( $F_{9,7} = 3,80$ ), mas relativamente à remoção de cor, para os dois tempos de reacção considerados, verifica-se o oposto, concluindo-se que no caso da remoção de COT as variações ocorridas nas respostas estão associadas ao modelo, mas na remoção de cor as variações na resposta são aleatórias. Isto é confirmado pelos valores de probabilidade de F obtidos: para o COT obteve-se um valor inferior a 0,05 (considerando um nível de probabilidade de 95%), mas para a cor obteve-se um valor superior a 0,05, permitindo afirmar que o modelo quadrático é mais adequado para a remoção de COT do que de cor. Relativamente ao teste de ajuste do modelo observa-se que os valores de probabilidade de F são superiores ao nível de significância (0,05), pelo que se conclui que as variações observadas nas respostas são influenciadas pela adequabilidade do ajuste do modelo. No que diz respeito ao valor de  $R^2$ , obtiveram-se valores de 0,899, 0,566 e 0,577 para a remoção de COT (120 min) e de cor ao fim de 15 e 120 minutos, respectivamente, indicando que 89,9, 56,6 e 57,7% da variabilidade na resposta é explicada pelo modelo. Conclui-se que se obtém um melhor ajuste do modelo aos resultados experimentais para a remoção de COT do que para a remoção de cor.

Tabela 3.3 – Teste de Variância e de Ajuste do modelo quadrático para a remoção de COT (t = 120 min).

Fonte de variação	d.f.	SS	MMS	F	Prob. F
<b>Análise da variância</b>					
Modelo	9	1311,17	145,69		
Erro	7	146,95	20,99	6,94	0,009
Total	16	1458,12			
<b>Teste de ajuste do modelo</b>					
Ajuste	5	136,79	27,36		
Erro puro	2	10,16	5,08	5,38	0,16
Erro Total	7	146,95			

$$R^2 = 0,899$$

Tabela 3.4 – Teste de Variância e de Ajuste do modelo quadrático para a remoção de cor ao fim de 15 minutos de reacção.

Fonte de variação	d.f.	SS	MMS	F	Prob. F
<b>Análise da variância</b>					
Modelo	9	920,80	102,31		
Erro	7	705,44	100,78	1,02	0,50
Total	16	1626,25			
<b>Teste de ajuste do modelo</b>					
Ajuste	5	572,85	114,57		
Erro puro	2	132,59	66,30	1,73	0,41
Erro Total	7	705,44			

$$R^2 = 0,566$$



Tabela 3.5 – Teste de Variância e de Ajuste do modelo quadrático para a remoção de cor ao fim de 120 minutos de reacção.

Fonte de variação	d.f.	SS	MMS	F	Prob. F
<b>Análise da variância</b>					
Modelo	9	115,31	12,81		
Erro	7	91,81	13,12	0,98	0,52
Total	16	207,11			
<b>Teste de ajuste do modelo</b>					
Ajuste	5	71,85	14,37		
Erro puro	2	19,95	9,96	1,44	0,46
Erro Total	7	91,80			

$$R^2 = 0,557$$

Após a análise de ajuste e adequabilidade do modelo, avaliou-se quais as variáveis e/ou interacções que apresentam significado estatístico. Para tal recorreu-se ao teste t de Student (descrito no Apêndice H).

Nas Tabelas 3.6 a 3.8 encontram-se os resultados da influência das variáveis e interacções no processo de oxidação para a remoção de COT e de cor para os dois tempos de reacção considerados.

Tabela 3.6 – Resultados da regressão do modelo para a remoção de COT (t = 120 min).

Termo	Coefficiente	Erro standard	t de Student	Prob. t
Intercepção	42,48	2,64	16,09	< 0,0001
x <sub>1</sub>	8,55	1,24	6,90	0,0002
x <sub>2</sub>	1,65	1,24	1,33	0,22
x <sub>3</sub>	0,94	1,24	0,76	0,47
x <sub>1</sub> .x <sub>2</sub>	0,72	1,62	0,45	0,67
x <sub>1</sub> .x <sub>3</sub>	- 3,84	1,62	- 2,37	0,05
x <sub>2</sub> .x <sub>3</sub>	0,99	1,62	0,61	0,56
x <sub>1</sub> <sup>2</sup>	- 3,42	1,36	- 2,51	0,04
x <sub>2</sub> <sup>2</sup>	- 0,64	1,36	- 0,47	0,65
x <sub>3</sub> <sup>2</sup>	-0,97	1,36	- 0,71	0,50

Tabela 3.7 – Resultados da regressão do modelo para a remoção de cor ao fim de 15 minutos.

<b>Termo</b>	<b>Coeficiente</b>	<b>Erro standard</b>	<b>t de Student</b>	<b>Prob. t</b>
Intercepção	82,29	5,78	14,23	< 0,0001
$x_1$	7,00	2,72	2,58	0,04
$x_2$	2,32	2,72	0,85	0,42
$x_3$	0,86	2,72	0,32	0,76
$x_1.x_2$	1,19	3,55	0,33	0,75
$x_1.x_3$	- 0,04	3,55	- 0,01	0,99
$x_2.x_3$	0,06	3,55	0,02	0,99
$x_1^2$	- 2,02	2,99	- 0,68	0,52
$x_2^2$	1,04	2,99	0,35	0,74
$x_3^2$	2,22	2,99	0,74	0,48

Tabela 3.8 – Resultados da regressão do modelo para a remoção de cor ao fim de 120 minutos.

<b>Termo</b>	<b>Coeficiente</b>	<b>Erro standard</b>	<b>t de Student</b>	<b>Prob. t</b>
Intercepção	96,33	2,09	46,16	< 0,0001
$x_1$	1,10	0,98	1,12	0,30
$x_2$	1,74	0,98	1,77	0,12
$x_3$	0,06	0,98	0,06	0,96
$x_1.x_2$	0,44	1,28	0,34	0,74
$x_1.x_3$	- 0,27	1,28	- 0,21	0,84
$x_2.x_3$	0,22	1,28	0,17	0,87
$x_1^2$	- 0,91	1,08	- 0,84	0,43
$x_2^2$	- 0,08	1,08	- 0,08	0,94
$x_3^2$	1,64	1,08	1,52	0,17

Analisando os resultados apresentados nas Tabelas 3.6 a 3.8 verifica-se que para a remoção de COT ( $t = 120$  min) as variáveis e interações que apresentam significado estatístico são a temperatura (variável  $x_1$ ) e o seu quadrado ( $x_1^2$ ) e a interação entre a temperatura e a concentração de ião ferroso ( $x_1 x_3$ ), para a remoção de cor ao fim de 15 minutos de reacção só a temperatura (variável  $x_1$ ) apresenta significado, uma vez que estes parâmetros apresentam valores de probabilidade de t menores que 0,05 (para 95% de significado estatístico), enquanto que para a remoção de cor ao fim de 120 minutos de reacção nenhum parâmetro ou interação apresenta significado estatístico. Esta ocorrência justifica-se pelo facto de a constante cinética de remoção de cor ser elevada e, conseqüentemente, para um tempo de 120 minutos atinge-se uma remoção superior a 88% para todos os ensaios, não se conseguindo, assim, diferenciar a influência das variáveis em estudo.

As equações obtidas para os modelos, para a gama estudada dos parâmetros, que traduzem a remoção de COT e de cor são:

$$\begin{aligned} \% \text{Remoção de COT}_{120 \text{ min}} = & 42,48 + 8,55 \frac{T - 40}{20} - 3,42 \left( \frac{T - 40}{20} \right)^2 - \\ & - 3,84 \left( \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{0,09} - 0,27 \frac{T - 40}{20} \right) \end{aligned} \quad (3.2)$$

$$\% \text{Remoção de cor}_{15 \text{ min}} = 82,29 + 7,00 \frac{T - 40}{20} \quad (3.3)$$

$$\% \text{Remoção de cor}_{120 \text{ min}} = 96,33 \quad (3.4)$$

Representando graficamente a resposta para a remoção de COT ( $t = 120 \text{ min}$ ) e de cor ao fim de 15 minutos de reacção, obtém-se (Figuras 3.21 e 3.22).

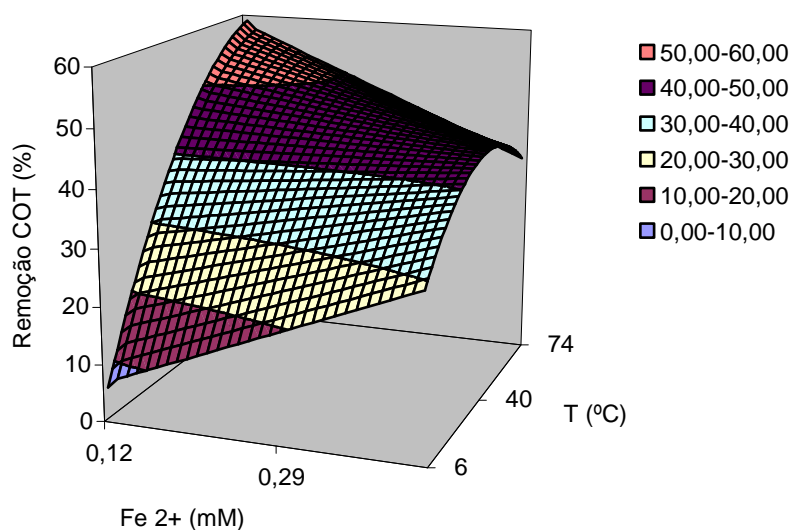


Figura 3.21 – Variação da remoção de COT com a temperatura e com a concentração de ião ferros no processo de oxidação com reagente de Fenton.

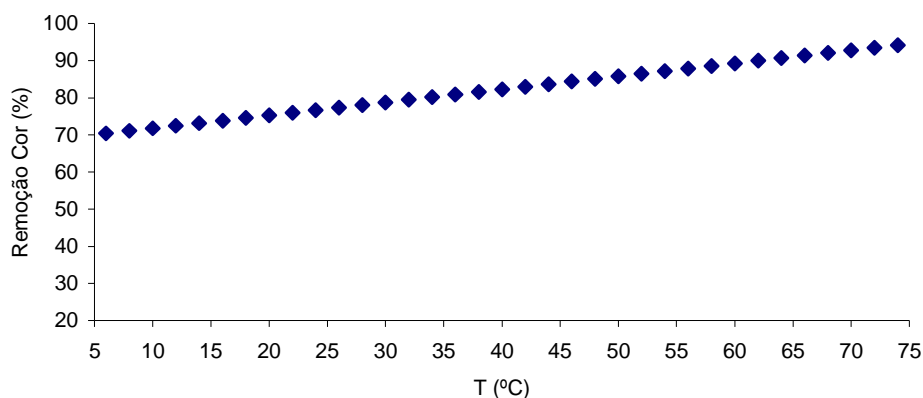


Figura 3.22 – Variação da remoção de Cor ao fim de 15 minutos de reacção com a temperatura no processo oxidativo.

Pelas superfícies de resposta pode-se determinar as condições óptimas que maximizam as respostas do sistema. Assim temos:

- ✓ **Remoção de COT:** os valores de temperatura e de concentração de ião ferroso que maximizam a remoção de COT são 53,8 °C e 0,12 mM, conforme se observa na Figura 3.21. No que se refere à concentração de peróxido de hidrogénio, como esta não influencia o processo oxidativo, poder-se-ia optar pela concentração mais baixa de modo a minimizar o consumo deste reagente e, consequentemente, diminuir os custos de operação;
- ✓ **Remoção de Cor (t = 15 minutos):** a única variável que influencia a remoção de cor ao fim de 15 minutos de reacção com reagente de Fenton é a temperatura e o valor óptimo na gama estudada é 74 °C.

## 4 Oxidação Química do Efluente Têxtil com Reagente de Fenton

O efluente têxtil utilizado neste estudo foi simulado em laboratório, recorrendo-se a informação cedida por uma tinturaria têxtil (Erfoc – Acabamento Têxteis S.A.). A sua preparação foi realizada conforme descrito na Tabela 2.2, podendo-se observar que contém uma mistura de dois corantes reactivos, nomeadamente o Amarelo Procion H-EXL gran e o Vermelho Intenso Procion H-EXL gran.

Para avaliar a eficiência dos processos de tratamento a aplicar a um efluente é necessário conhecer previamente as suas características, pelo que se começou pela caracterização físico-química da água residual, escolhendo-se como parâmetros de caracterização o pH, a condutividade a 20 °C, a CBO<sub>5</sub>, o COT, a CQO, os Sólidos Suspensos Totais (SST), o fósforo total e o azoto total.

Na Tabela 4.1 apresentam-se os resultados obtidos para os diversos parâmetros analisados, assim como os valores limites de emissão (VLE) estabelecidos no Decreto-Lei nº 236/98 de 1 de Agosto para descarga de águas residuais industriais e os valores máximos admissíveis (VMA) para o sector têxtil, estabelecidos na Portaria nº 423/97 de 25 de Junho.

Tabela 4.1 – Caracterização físico-química do efluente e valores limites de emissão e máximos admissíveis.

Parâmetro	Valor Obtido	VLE	VMA
pH	10,86	6,0 – 9,0	5,5 – 9,0
Condutividade a 20 °C (mS/cm)	14,21	-	-
CQO (mg O <sub>2</sub> /L)	427,7	150	250
CBO <sub>5</sub> (mg O <sub>2</sub> /L)	239,4	40	100
COT (mg C/L)	161,4	-	-
SST (mg/L)	102	60	-
P <sub>total</sub> (mg P/L)	0,90	10	-
N <sub>total</sub> (mg N/L)	3,5	15	-

Comparando os valores obtidos para o efluente com os VLE e VMA verifica-se que o pH, CBO<sub>5</sub>, CQO e SST não cumprem os limites estabelecidos, pelo que se concluiu que este efluente não pode ser descarregado sem qualquer tipo de tratamento.

Após a caracterização do efluente, realizaram-se ensaios de oxidação com reagente de Fenton com o objectivo de remover alguma matéria orgânica e cor da água residual e determinar a influência da oxidação na biodegradabilidade do efluente.

## 4.1 Oxidação da Água Residual com Reagente de Fenton

Realizaram-se experiências preliminares para avaliar o efeito da concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  e de peróxido de hidrogénio na remoção de COT e de cor, que permitiram fixar os níveis a utilizar para estes dois parâmetros no planeamento experimental tipo 2<sup>3</sup> com expansão realizado posteriormente.

Nestas experiências procedeu-se de acordo com o descrito no ponto 2.3.1, com a excepção da determinação da absorvância a 520 nm (ver Apêndice B, Figura B.3) que foi lida descontinuamente no espectrofotómetro Pye Unicam, modelo Heyios  $\alpha$ .

### 4.1.1 Efeito da Concentração de $\text{Fe}^{2+}$ Ferroso

Para determinar o efeito da concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  na remoção de COT e de cor realizaram-se quatro ensaios com um volume de 500 mL de efluente. As condições operatórias do processo oxidativo foram pH = 3,5, tempo de reacção = 120 minutos, temperatura de  $30,0 \pm 0,3$  °C e concentração de peróxido de hidrogénio = 147,0 mM, tendo-se variado a concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  entre 2,2 e 8,9 mM. Os resultados obtidos encontram-se no Apêndice F.

Na Figura 4.1 pode-se observar a evolução temporal da remoção de COT, constatando-se que não se verificam grandes diferenças na remoção de COT para as diversas concentrações de  $\text{Fe}^{2+}$  usadas até 6,3 mM. A concentração de 8,9 mM conduziu à maior remoção, atingindo-se, após 120 minutos de reacção, 32,4% de mineralização.

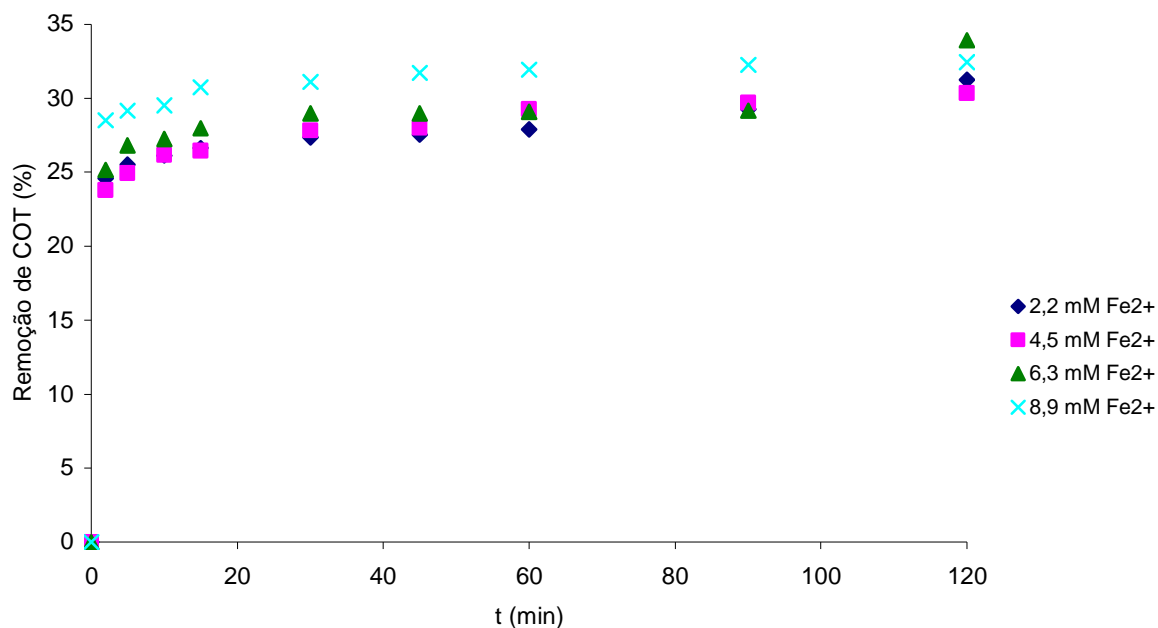


Figura 4.1 – Evolução temporal da percentagem de remoção de COT para as diferentes concentrações de ião ferroso estudadas.

Na Figura 4.2 apresentam-se os resultados obtidos da remoção de cor, verificando-se que a velocidade inicial aumenta com a concentração de  $\text{Fe}^{2+}$ . Contudo, a remoção final de cor (para  $t = 120$  min) aumenta significativamente com a concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  até 6,3 mM e, a partir desta concentração, verifica-se que se mantém praticamente constante. Tal comportamento deve-se ao facto de poderem ocorrer reacções paralelas entre o radical hidroxilo (ou outros) e o ião ferroso em excesso (ver eq. 1.2).

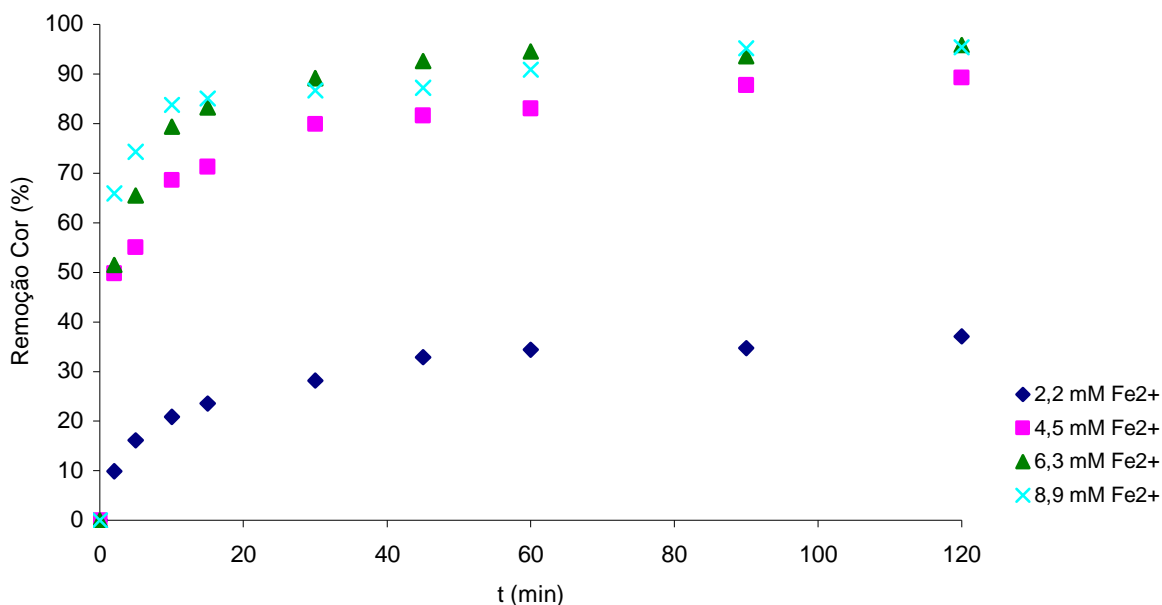


Figura 4.2 – Variação da remoção de cor com o tempo de oxidação para as diversas concentrações de  $\text{Fe}^{2+}$ .

Verificou-se, ao ajustar o pH, uma formação de espuma que se deve à presença de detergente no efluente e à libertação de dióxido de carbono gerado na reacção do carbonato e bicarbonato de sódio com o hidrogenião. Observou-se também a alteração da cor de vermelho para castanho, após a adição do sulfato de ferro e do peróxido de hidrogénio e, com o decorrer do processo oxidativo passou para uma tonalidade amarelo muito claro (Figura 4.3). Assim, para avaliar se ocorreu uma alteração do comprimento de onda de absorvância máxima, traçaram-se os espectros de UV/visível que se encontram no Apêndice F (Figuras F.1 a F.4), constatando-se que o ensaio com 2,2 mM de  $\text{Fe}^{2+}$  apresenta, ao longo de todo o tempo de reacção, o pico a 520 nm e que, para as restantes concentrações de  $\text{Fe}^{2+}$ , só nos tempos iniciais é que surge o pico a 520 nm. Aparece em todos os ensaios um pico a 300 nm que para algumas concentrações e alguns tempos tem uma área superior à observada no espectro do efluente inicial, justificando-se o sucedido pela formação de compostos orgânicos intermediários que absorvem a este comprimento de onda.



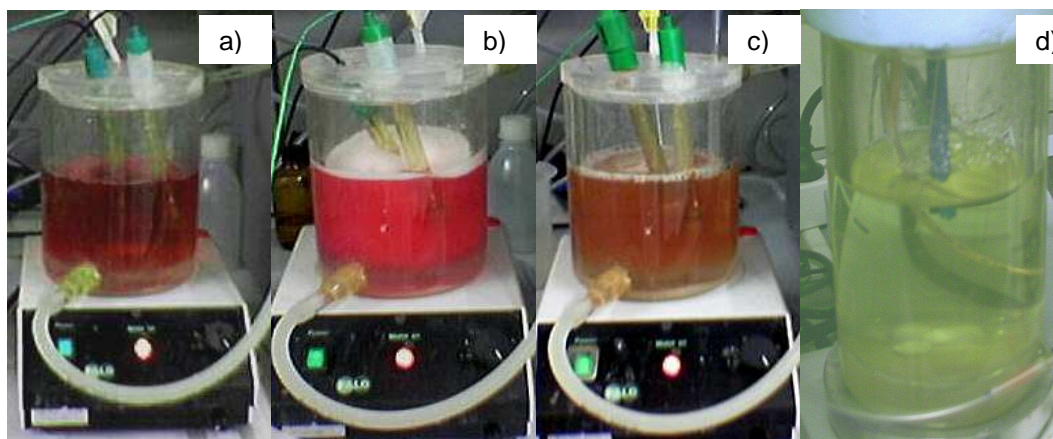


Figura 4.3 – Aspecto da solução: a) água residual; b) água residual após ajuste a pH 3,5; c) após adição de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$ , d) após 120 minutos de reacção.

#### 4.1.2 Efeito da Concentração de Peróxido de Hidrogénio

Para avaliar o efeito da concentração de peróxido de hidrogénio na remoção de COT e de cor realizou-se um conjunto de ensaios com 500 mL de efluente, variando-se a concentração de peróxido entre 29,4 e 205,9 mM, e mantendo-se constante o tempo de reacção (120 min), a temperatura ( $30,0 \pm 0,3$  °C), a concentração de ião ferroso (8,9 mM) e o pH (3,5).

Os resultados obtidos para o COT e a cor encontram-se no Apêndice F e nas Figuras 4.4 e 4.5, onde se apresentam as respectivas percentagens de remoção. Pode-se observar que a remoção de COT para as concentrações de peróxido de hidrogénio de 29,4, 88,2 e 147,0 mM se mantém praticamente constante ao longo do tempo e não varia muito entre as três concentrações, justificando-se o sucedido pelo facto de a quantidade de peróxido de hidrogénio presente em solução só permitir a conversão parcial dos compostos orgânicos e não uma oxidação completa. A conversão dos compostos é notória nos espectros UV/visível, uma vez que estes compostos absorvem a 300 nm, originando picos a este comprimento de onda com área superior à registada no espectro do efluente (ver Apêndice F – Figuras F.5 a F.8).

Para a concentração de 205,9 mM, a quantidade de peróxido de hidrogénio em solução permite, para além da conversão dos compostos, a oxidação completa de alguns deles ou dos intermediários formados e, conseqüentemente, uma diminuição do COT (atingindo-se ao fim dos 120 minutos 58,3% de remoção), conforme se observa na Figura 4.4 e no espectro UV/visível (Figura F.8). A 300 nm, os picos apresentam áreas menores do que o efluente.

Relativamente à remoção de cor a 520 nm, verifica-se que esta aumenta com a concentração de peróxido de hidrogénio, sendo este efeito mais notório nos tempos iniciais da reacção de oxidação (Figura 4.5). Para a concentração de 205,9 mM atingiram-se remoções de cor de 99,8% após 120 min.

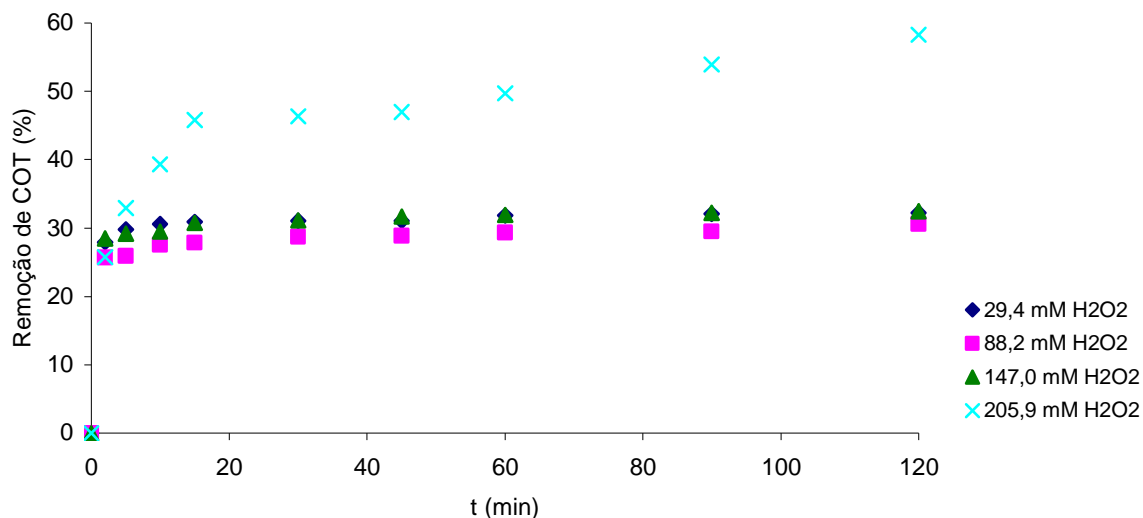


Figura 4.4 – Evolução da remoção de COT ao longo do tempo para as diferentes concentrações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

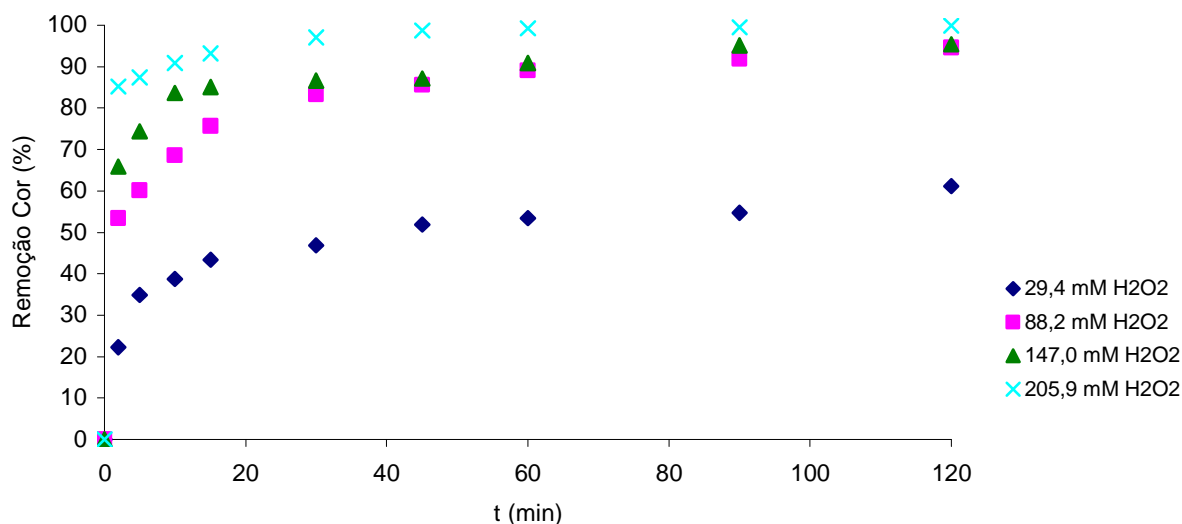


Figura 4.5 – Evolução temporal da remoção de cor das diferentes concentrações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Nestes ensaios também se observou a formação de espuma com a adição de ácido para o ajuste de pH e alterações de cor de vermelho para castanho com a adição do ião ferroso e do peróxido de hidrogénio e, com o decorrer do processo oxidativo, para amarelo muito claro, conforme se pode ver na Figura 4.3.

### 4.1.3 Desenho Factorial $2^3$ com Expansão

Após os estudos que permitiram observar a influência da concentração de peróxido de hidrogénio e de ião ferroso, realizou-se um planeamento experimental tipo  $2^3$  com expansão cuja descrição detalhada se encontra no ponto 3.4.6 e Apêndice H. Neste planeamento realizaram-se oito ensaios nos níveis mais altos e mais baixos, dispostos segundo o algoritmo de Yates, mais três ensaios no ponto central e seis com as expansões.

Os parâmetros seleccionados para o planeamento foram a temperatura, a concentração inicial de peróxido de hidrogénio e a concentração inicial de ião ferroso. Os níveis -1/+1 considerados foram baseados nos resultados dos ensaios preliminares. Para a temperatura considerou-se a gama anteriormente utilizada no planeamento experimental para a solução de corante, uma vez que, para essa gama, se obtiveram bons resultados na remoção de COT e cor. Na Tabela 4.2 apresenta-se a correspondência entre os valores para cada variável e os níveis do planeamento experimental.

O processo oxidativo é influenciado por outros parâmetros, nomeadamente o pH que foi fixado em 3,5 por ser um valor dentro da gama óptima para se realizar a oxidação com reagente de Fenton. Além disso, foi um dos valores de pH que conduziu a melhores resultados na oxidação do corante. O tempo de reacção também afecta a eficiência e para este planeamento foi fixado em 30 minutos, também com base nos resultados obtidos nos ensaios preliminares. De facto, para este tempo já se nota claramente a influência de cada variável nas remoções de cor e de COT, que se mantêm praticamente inalteradas para tempos superiores.

Tabela 4.2 – Níveis dos parâmetros estudados para o desenho factorial.

Parâmetro	Nível				
	-1,682	-1	0	+1	+1,682
T (°C)	6	20	40	60	74
[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (mM)	106	147	206	265	306
[Fe <sup>2+</sup> ] (mM)	0,55	2,68	5,80	8,92	11,05

Na Tabela 4.3 apresenta-se o algoritmo de Yates e as respostas deste sistema, nomeadamente a remoção de COT e de cor e a biodegradabilidade (ver Apêndice F), esta última expressa pela velocidade específica de consumo de oxigénio (razão entre a velocidade de consumo de oxigénio e a concentração inicial de COT). No Apêndice

F apresentam-se os resultados obtidos para o COT, absorvância a 520 nm e velocidade de consumo de oxigénio.

Tabela 4.3 – Planeamento dos ensaios e respectivas respostas.

Ensaio	T ( $x_1$ )	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] ( $x_2$ )	[Fe <sup>2+</sup> ] ( $x_3$ )	Remoção de COT (%)	Remoção de Cor (%)	k' ( $\mu\text{g O}_2/\text{mg C} \cdot \text{min}$ )
1	-1	-1	-1	31,0	16,3	0,2
2	+1	-1	-1	50,1	96,8	2,2
3	-1	+1	-1	31,2	49,2	1,4
4	+1	+1	-1	60,3	91,2	1,7
5	-1	-1	+1	29,6	53,6	0,7
6	+1	-1	+1	54,6	96,2	4,6
7	-1	+1	+1	32,5	52,7	3,0
8	+1	+1	+1	54,8	93,2	6,0
9	0	0	0	45,1	97,1	3,0
10	0	0	0	41,9	97,0	2,8
11	0	0	0	48,7	97,2	3,1
E1	-1,682	0	0	37,7	31,1	1,6
E2	+1,682	0	0	61,9	97,0	3,7
E3	0	-1,682	0	52,8	93,7	0,6
E4	0	+1,682	0	53,9	76,8	6,1
E5	0	0	-1,682	37,5	65,0	0,8
E6	0	0	+1,682	37,9	95,3	5,5

Os resultados experimentais das respostas do sistema, apresentadas na Tabela 4.3, foram ajustados a um modelo quadrático (eq. 3.1, capítulo 3), que considera os efeitos lineares, quadráticos e as interações dos três parâmetros, tendo-se para tal recorrido ao software J.M.P. 5.

Nas Tabelas 4.4 a 4.6 apresenta-se o estudo da adequabilidade do modelo, avaliada pelo teste de análise de variância (ANOVA) e de ajuste do modelo, cuja descrição se encontra no Apêndice H. Analisando os resultados da análise estatística, verifica-se que na análise de variância os valores de F obtidos para as respostas do sistema são superiores ao valor F de Fisher tabelado ( $F_{9,7} = 3,80$ ), pelo que as variações ocorridas nas respostas estão associadas ao modelo e não a variações aleatórias. Isto é confirmado pelos valores de probabilidade de F obtidos, inferiores a 0,05 (considerando um nível de probabilidade de 95%), podendo afirmar-se que o modelo quadrático é adequado para todas as respostas. No que se refere ao teste de ajuste do modelo, constata-se que o valor de probabilidade de F, para a remoção de COT, é

superior ao nível de significância (0,05), concluindo-se que as variações observadas nas respostas são influenciadas pela adequabilidade do ajuste do modelo. Contudo, para a remoção de cor e biodegradabilidade a probabilidade de F é inferior ao nível de significância (0,05), pelo que as variações nas respectivas respostas não são influenciadas pela adequabilidade do ajuste do modelo. Obtiveram-se para  $R^2$  valores de 0,904, 0,940 e 0,887 para a remoção de COT, de cor e biodegradabilidade, respectivamente, indicando que 90,4, 94,0 e 88,7% da variabilidade na resposta é explicada pelo modelo. Pode considerar-se, assim, que o modelo quadrático considerado se ajusta bastante bem aos resultados experimentais.

Tabela 4.4 – Teste de Variância e de Ajuste do modelo quadrático para a percentagem de remoção de COT.

Fonte de variação	d.f.	SS	MMS	F	Prob. F
<b>Análise da variância</b>					
Modelo	9	1656,88	184,10		
Erro	7	176,83	25,26	7,29	0,008
Total	16	1833,71			
<b>Teste de ajuste do modelo</b>					
Ajuste	5	153,89	30,78		
Erro puro	2	22,94	11,47	2,68	0,29
Erro Total	7	176,83			

$$R^2 = 0,904$$

Tabela 4.5 – Teste de Variância e de Ajuste do modelo quadrático para a percentagem de remoção de cor.

Fonte de variação	d.f.	SS	MMS	F	Prob. F
<b>Análise da variância</b>					
Modelo	9	10643,07	1182,56		
Erro	7	682,51	97,50	12,13	0,002
Total	16	11325,58			
<b>Teste de ajuste do modelo</b>					
Ajuste	5	682,28	136,46		
Erro puro	2	0,23	0,12	1169,95	0,0009
Erro Total	7	682,51			

$$R^2 = 0,940$$

Tabela 4.6 – Teste de Variância e de Ajuste do modelo quadrático para a biodegradabilidade.

Fonte de variação	d.f.	SS	MMS	F	Prob. F
<b>Análise da variância</b>					
Modelo	9	52,10	5,79		
Erro	7	6,65	0,95	6,09	0,01
Total	16	58,76			
<b>Teste de ajuste do modelo</b>					
Ajuste	5	6,59	1,32		
Erro puro	2	0,06	0,03	41,66	0,02
Erro Total	7	6,65			

$$R^2 = 0,887$$

Depois de verificar o ajuste e adequabilidade do modelo, prosseguiu-se a análise estatística com a determinação das variáveis e/ou interações que apresentam significado estatístico, tendo-se para tal recorrido a um teste t de Student (ver Apêndice H).

Nas Tabelas 4.7 a 4.9 apresentam-se os resultados obtidos para determinação dos efeitos das variáveis e interações no processo de oxidação com reagente de Fenton da água residual do tingimento têxtil.

Tabela 4.7 – Resultados da regressão do modelo para a remoção de COT do efluente.

Termo	Coeficiente	Erro padrão	t de Student	Prob. t
Intercepção	45,47	2,90	15,70	< 0,0001
x <sub>1</sub>	9,96	1,36	7,33	0,0002
x <sub>2</sub>	1,14	1,36	0,84	0,43
x <sub>3</sub>	- 0,04	1,36	- 0,03	0,98
x <sub>1</sub> .x <sub>2</sub>	0,91	1,78	0,51	0,62
x <sub>1</sub> .x <sub>3</sub>	- 0,11	1,78	- 0,06	0,95
x <sub>2</sub> .x <sub>3</sub>	- 0,91	1,78	- 0,51	0,63
x <sub>1</sub> <sup>2</sup>	0,72	1,50	0,48	0,64
x <sub>2</sub> <sup>2</sup>	1,98	1,50	1,32	0,23
x <sub>3</sub> <sup>2</sup>	- 3,55	1,50	- 2,37	0,05

Tabela 4.8 – Resultados da regressão do modelo para a remoção de cor do efluente.

<b>Termo</b>	<b>Coefficiente</b>	<b>Erro padrão</b>	<b>t de Student</b>	<b>Prob. t</b>
Intercepção	97,73	5,69	17,18	< 0,0001
$x_1$	23,18	2,67	8,67	< 0,0001
$x_2$	- 0,36	2,67	- 0,13	0,90
$x_3$	6,84	2,67	2,56	0,04
$x_1.x_2$	- 5,08	3,49	- 1,45	0,19
$x_1.x_3$	- 4,92	3,49	- 1,41	0,20
$x_2.x_3$	- 3,90	3,49	- 1,12	0,30
$x_1^2$	- 13,22	2,94	- 4,50	0,003
$x_2^2$	- 5,72	2,94	- 1,95	0,09
$x_3^2$	- 7,52	2,94	- 2,56	0,04

Tabela 4.9 – Resultados da regressão do modelo para a biodegradabilidade do efluente.

<b>Termo</b>	<b>Coefficiente</b>	<b>Erro padrão</b>	<b>t de Student</b>	<b>Prob. t</b>
Intercepção	3,04	0,56	5,40	0,001
$x_1$	0,92	0,26	3,49	0,01
$x_2$	1,02	0,26	3,87	0,006
$x_3$	1,23	0,26	4,67	0,002
$x_1.x_2$	- 0,33	0,34	- 0,97	0,37
$x_1.x_3$	0,59	0,34	1,70	0,13
$x_2.x_3$	0,38	0,34	1,10	0,31
$x_1^2$	- 0,24	0,29	- 0,84	0,43
$x_2^2$	- 0,002	0,29	- 0,01	0,99
$x_3^2$	- 0,07	0,29	- 0,24	0,82

Analisando os resultados apresentados nas Tabelas 4.7 a 4.9, constata-se que as variáveis e interações que apresentam significado estatístico para a remoção de COT são a temperatura ( $x_1$ ) e o quadrado da concentração de ião ferroso ( $x_3^2$ ). A remoção de cor é influenciada pelas variáveis temperatura e concentração de ião ferroso e pelos termos quadráticos da temperatura e da concentração do ião ferroso. Finalmente, no que se refere à biodegradabilidade, medida através de  $k'$ , verifica-se que a temperatura, a concentração de peróxido de hidrogénio ( $x_2$ ) e a concentração de ião ferroso influenciam o processo. Os parâmetros que apresentam significado estatístico são os que apresentam valores de probabilidade de t menores que 0,05 (para 95% de significado estatístico).

As equações dos modelos, na gama estudada para cada parâmetro, são então as seguintes:

$$\text{Remoção de COT}(\%) = 45,47 + 9,96 \frac{T - 40}{20} - 3,55 \left( \frac{[\text{Fe}^{2+}] - 5,80}{3,12} \right)^2 \quad (4.1)$$

$$\begin{aligned} \text{Remoção de cor}(\%) = & 97,73 + 23,18 \frac{T - 40}{20} + 6,84 \frac{[\text{Fe}^{2+}] - 5,80}{3,12} - 13,22 \left( \frac{T - 40}{20} \right)^2 - \\ & - 7,52 \left( \frac{[\text{Fe}^{2+}] - 5,80}{3,12} \right)^2 \end{aligned} \quad (4.2)$$

$$k' (\mu\text{g}_{\text{O}_2} / \text{mg}_c \text{ min}) = 3,04 + 0,92 \frac{T - 40}{20} + 1,02 \frac{[\text{H}_2\text{O}_2] - 206}{59} + 1,23 \frac{[\text{Fe}^{2+}] - 5,80}{3,12} \quad (4.3)$$

A partir destas equações representaram-se graficamente (Figuras 4.6 a 4.8) as respectivas superfícies de resposta.

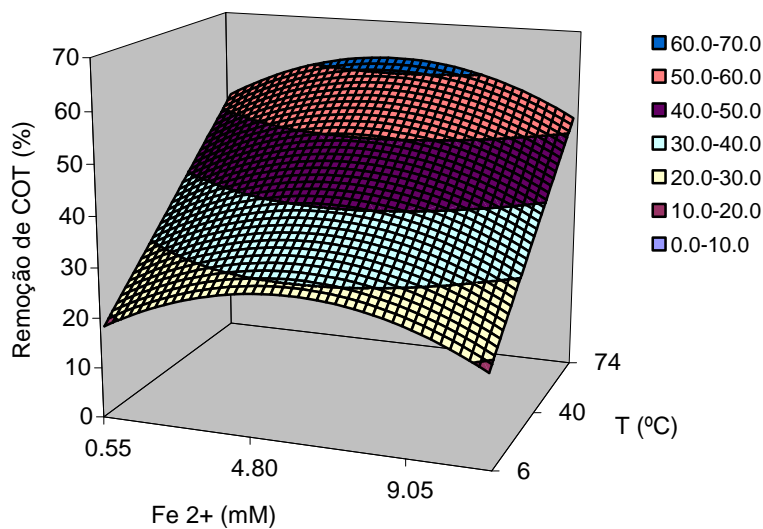


Figura 4.6 – Superfície de resposta para a variação da remoção de COT com a temperatura e concentração de ião ferroso, no processo de oxidação do efluente têxtil com reagente de Fenton.



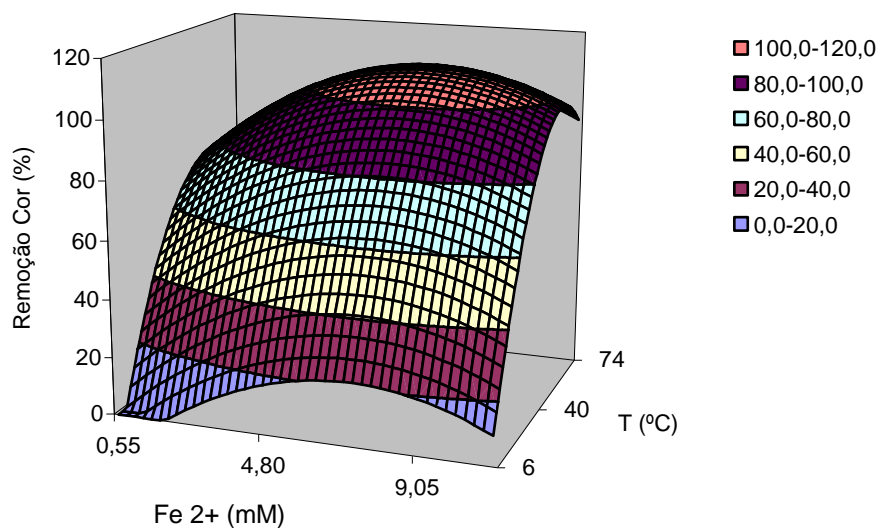
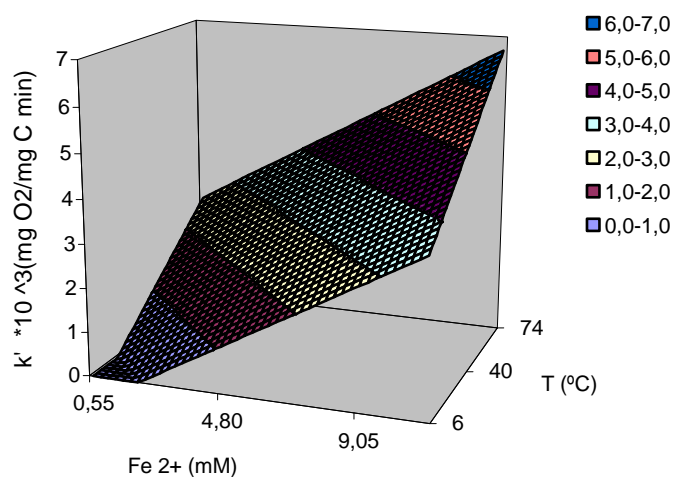


Figura 4.7 – Superfície de resposta para a variação da remoção de cor com a temperatura e concentração de ião ferroso, no processo de oxidação do efluente têxtil com reagente de Fenton.



[H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 206 mM

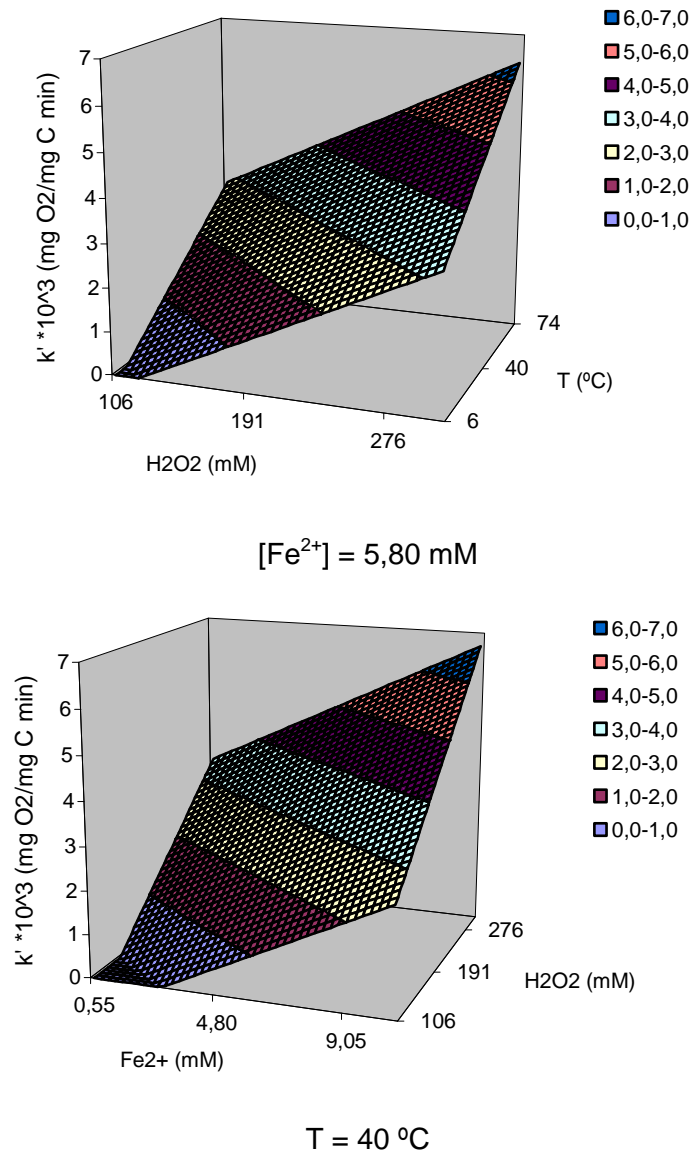


Figura 4.8 – Superfície de resposta da biodegradabilidade ( $k'$ ) para a oxidação do efluente têxtil com reagente de Fenton, mantendo uma variável no nível zero e variando as outras duas.

Pela análise das superfícies de resposta verifica-se que a influência de uma determinada variável é diferente consoante a resposta considerada. Observando as superfícies geradas para cada resposta pode-se encontrar, para cada variável, a gama de valores que maximiza a resposta. Assim, pode-se encaminhar o tratamento de oxidação com reagente de Fenton para as condições óptimas obtidas para cada resposta, que seguidamente se descrevem:

- ✓ **Remoção de COT:** os valores de temperatura e de concentração de ião ferroso que maximizam a remoção de COT são 74 °C e 5,80 mM, conforme se observa na Figura 4.6. A concentração de peróxido de hidrogénio não influencia o processo, pelo que se deveria optar pela concentração mais baixa

de modo a minimizar o consumo deste reagente e, conseqüentemente, diminuir os custos de operação;

- ✓ **Remoção de cor:** a remoção de cor é maximizada quando se utiliza uma temperatura de 57,5 °C e uma concentração de ião ferroso de 7,22 mM (Figura 4.7). No que se refere à quantidade de peróxido de hidrogénio, e como esta não apresenta um efeito estatisticamente significativo, propõe-se utilizar a concentração mais baixa pelas mesmas razões apontadas anteriormente.
- ✓ **Biodegradabilidade:** a biodegradabilidade, medida através do parâmetro cinético  $k'$ , aumenta linearmente com as três variáveis em estudo (Figura 4.8), pelo que se consideram como condições óptimas para o tratamento de oxidação com reagente de Fenton uma temperatura de 74 °C, uma concentração de peróxido de hidrogénio de 306 mM e uma concentração de ião ferroso de 11,05 mM.

## 5 Tratamento do Efluente Têxtil

Iniciou-se o estudo pelo tratamento biológico do efluente têxtil tal qual num reactor descontínuo sequencial (SBR), tendo-se passado depois para um tratamento combinado de oxidação química e biológica.

### 5.1 Tratamento Biológico do Efluente Têxtil em SBR

No tratamento biológico do efluente têxtil, procedeu-se de acordo com o descrito no ponto 2.3.2 e determinaram-se as características do efluente (Tabela 5.1).

Tabela 5.1 – Caracterização físico-química do efluente têxtil.

Parâmetro	Valor Obtido
pH	10,90
Abs a 520 nm	0,485
CBO <sub>5</sub> (mg O <sub>2</sub> /L)	239,1
COD (mg C/L)	140,6
SST (mg/L)	102
P <sub>total</sub> (mg P/L)	1,2
N <sub>total</sub> (mg N/L)	6,0

No efluente descarregado no final de cada ciclo, procedeu-se à determinação dos SST (Figura 5.1), absorvância a 520 nm (Figura 5.2), COD (carbono orgânico dissolvido) e CBO<sub>5</sub> (Figura 5.3). Em alguns ciclos retirou-se uma amostra para determinar o teor de SSV (Figura 5.4), de modo a monitorizar-se a concentração de biomassa no reactor. Os resultados obtidos encontram-se no Apêndice G, assim como os espectros UV/vísivel.

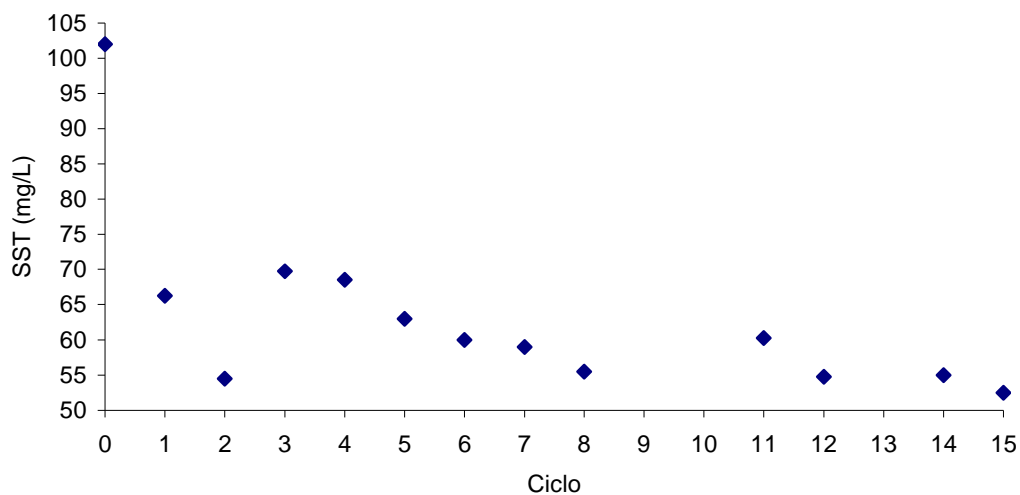


Figura 5.1 – Teor de SST no efluente descarregado no final de cada ciclo do SBR.

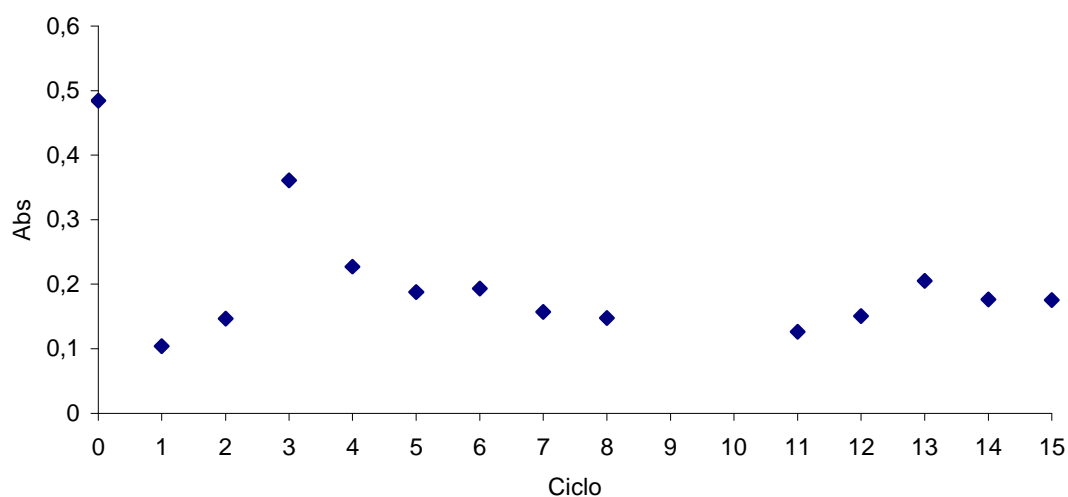


Figura 5.2 – Evolução da absorvância a 520 nm por ciclo.

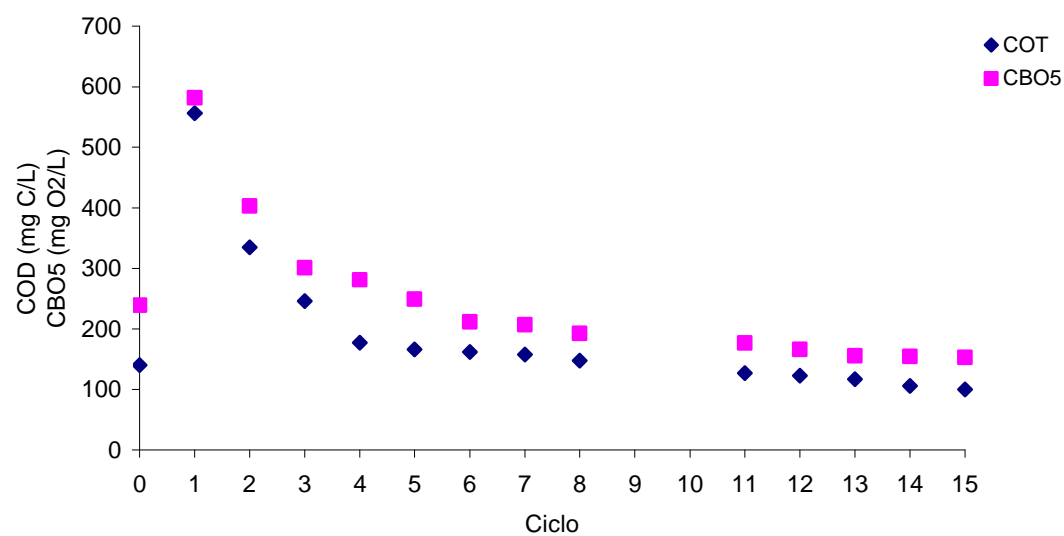


Figura 5.3 – Valores de CBO<sub>5</sub> e COD no efluente descarregado no final de cada ciclo do SBR.

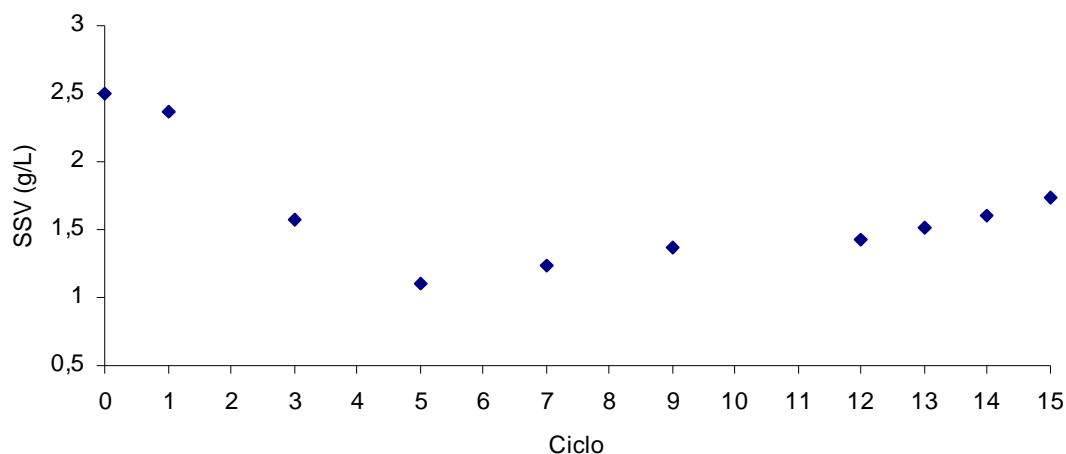


Figura 5.4 – Concentração de biomassa, expressa em SSV, no final de cada ciclo do SBR.

Analisando a Figura 5.1 verifica-se que os teores de SST no efluente descarregado do SBR são inferiores aos da água residual alimentada ao reactor, devido à sedimentação de partículas conjuntamente com a lama biológica. Também se pode observar que os valores após o 6º/7º ciclo estão abaixo do VLE (60 mg/L) estabelecido no Decreto – Lei nº 236/98 de 1 de Agosto.

A Figura 5.2 mostra que ocorreu uma diminuição da absorvância com o tratamento biológico, justificando-se esta remoção de cor pelo facto de poder ter havido alguma degradação biológica dos corantes e também ocorrer floculação e adsorção aos flocos de microrganismos.

Pela análise da Figura 5.3 verifica-se que durante vários ciclos os valores de COD e  $\text{CBO}_5$  são superiores ao do efluente inicial, justificando-se o sucedido pela presença de matéria orgânica dissolvida no inóculo utilizado e ainda, eventualmente, à lise celular, uma vez que pode ter ocorrido morte de células devido à adaptação da biomassa ao efluente. Esta hipótese é confirmada pela diminuição do teor de SSV nos primeiros cinco ciclos (Figura 5.4). Após o período de aclimação, ou seja, a partir do 6º ciclo, observa-se um crescimento da biomassa (Figura 5.4) e também se verifica uma diminuição do COD e  $\text{CBO}_5$  (Figura 5.3).

O tratamento biológico em SBR, ao fim de 15 ciclos, permitiu remover 29,4% de COD e 36,3% de  $\text{CBO}_5$ , com valores finais de COD e  $\text{CBO}_5$  de 100,0 mg C/L e 153,0 mg  $\text{O}_2$ /L, respectivamente. O valor de  $\text{CBO}_5$  obtido após o tratamento biológico é superior ao VLE (40 mg  $\text{O}_2$ /L) e VMA (100 mg  $\text{O}_2$ /L), pelo que não se poderia descarregar o efluente nestas condições.

Como a remoção de matéria orgânica biodegradável está relacionada com o crescimento da biomassa, optou-se por realizar um balanço ao substrato no reactor descontínuo, de modo a determinar a velocidade média de degradação da matéria orgânica ( $\bar{r}$ ) (eqs. 5.1 a 5.3). Os valores obtidos encontram-se no Apêndice G. Neste balanço contabilizou-se o consumo de COD (matéria orgânica dissolvida) e a concentração média de biomassa no reactor ( $\bar{X}$ ), calculada a partir da média dos valores dos SSV no fim de um dado ciclo e no fim do ciclo anterior do qual se possuía resultado. Também se considerou que a matéria orgânica só é consumida na fase de reacção ( $t = 6$  horas). Na Figura 5.5 apresentam-se os valores da velocidade específica de consumo de substrato por ciclo, obtidos a partir do seguinte balanço:

$$\frac{dS}{dt} = -\bar{r} + \frac{dS}{dt} + \bar{r} \bar{X} V \quad (5.1)$$

No cálculo de  $\bar{r}$  considerou-se para cada ciclo  $\frac{dS}{dt} = \frac{\Delta S}{\Delta t}$ , obtendo-se:

$$\bar{r} = \frac{S_0 - S}{\Delta t} \quad (5.2)$$

em que  $S_0$  corresponde à concentração de COD na alimentação ao reactor e  $S$  ao valor de COD no efluente descarregado do SBR.

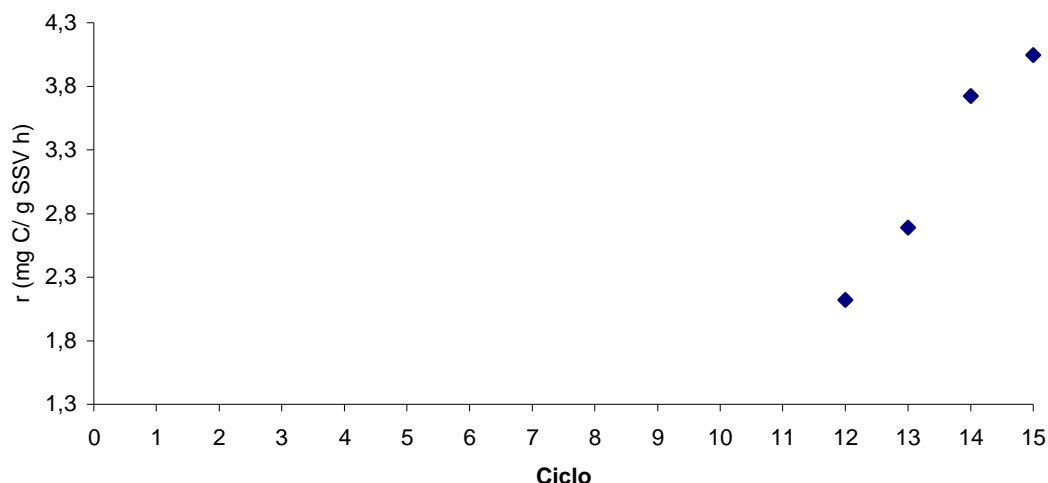


Figura 5.6 – Evolução da velocidade específica de consumo de matéria orgânica por ciclo do SBR.

Analisando a Figura 5.6, verifica-se que nos primeiros cinco ciclos não foi possível determinar  $r$ , uma vez que o valor de COD após a oxidação biológica era superior ao valor do efluente, conforme já referido. A partir do 12º ciclo verificou-se que a velocidade aumentou sempre, embora esse aumento seja menos pronunciado nos últimos dois ciclos.

## 5.2 Oxidação Química e Biológica em SBR

A combinação de processos de oxidação química e biológica apresenta algumas vantagens face à utilização isolada de cada um deles, uma vez que permite ultrapassar as limitações na aplicabilidade de cada processo por si só e explorar sinergias, permitindo atingir um tratamento mais eficiente, quer do ponto de vista técnico, quer económico. Assim, neste estudo combinou-se a oxidação química com reagente de Fenton e biológica em SBR do efluente sintético de tingimento de algodão.

A oxidação química permite oxidar os compostos orgânicos presentes na água residual gerando compostos intermediários menos tóxicos e mais facilmente biodegradáveis. Muitos destes compostos intermediários são utilizados como metabolitos primários, que actuam no ciclo energético de alguns microrganismos. Para além disso, a oxidação química permite a oxidação dos corantes e consequentemente a remoção de cor, dificilmente conseguida com o processo biológico isoladamente.



Realizaram-se duas experiências de oxidação com reagente de Fenton, fixando-se o pH em 3,5 e o tempo de reacção em 30 minutos. Quanto às restantes condições, teve-se em conta os resultados obtidos no planeamento experimental (ponto 4.1.3), em particular as melhores condições para a remoção de cor e as melhores condições para aumento de biodegradabilidade. Para maximizar a remoção de cor utilizou-se uma temperatura de 57,5 °C, uma concentração de peróxido de hidrogénio de 147 mM e uma concentração de ião ferroso de 7,22 mM. Para maximizar a biodegradabilidade a temperatura foi de 74 °C, a concentração de ião ferroso, de 11,05 mM e a concentração de peróxido de hidrogénio, de 306 mM.

De modo a ter um volume de efluente pré-tratado com reagente de Fenton suficiente para alimentar o reactor biológico, realizou-se a oxidação química num reactor de 40 L de capacidade, em descontínuo, alimentado com 20 L de efluente. Para parar a reacção de oxidação com sulfito de sódio (6 vezes a quantidade estequiométrica) seria necessário adicionar cerca de 2 a 5 kg, pelo que se optou por parar a reacção adicionando sulfito de sódio até se obter um valor de oxigénio dissolvido de zero. Este valor de oxigénio dissolvido dá a indicação da paragem da reacção de oxidação, uma vez que corresponde à ausência de peróxido de hidrogénio residual. Posteriormente colocou-se em arejamento até se obter um valor de oxigénio dissolvido de 3 mg O<sub>2</sub>/L, deixando-se sedimentar o hidróxido de ferro precipitado.

Após a oxidação química procedeu-se ao ajuste do pH a cerca de 7 com hidróxido de sódio e procedeu-se à alimentação do reactor biológico, realizando-se os ensaios no SBR de acordo com o estabelecido no ponto 2.3.2.

Na Tabela 5.2 apresentam-se os resultados obtidos nos ensaios com reagente de Fenton para as melhores condições de remoção de cor (1ª experiência) e de biodegradabilidade (2ª experiência).

Tabela 5.2 – Resultados da oxidação com reagente de Fenton.

Parâmetro	1ª Experiência			2ª Experiência		
	Inicial	Após Fenton	Remoção (%)	Inicial	Após Fenton	Remoção (%)
COD (mg C/L)	152,30	65,82	56,8	126,90	52,60	58,6
CBO <sub>5</sub> (mg O <sub>2</sub> /L)	247,25	89,85	63,7	240,01	65,11	72,9
Abs 520 nm	0,485	0,005	99,0	0,485	0,020	95,9
SST (mg/L)	55	110	-	50	102	-

Verifica-se que os valores de COD do efluente inicial não estão tão próximos como seria de esperar, justificando-se esta diferença pelo facto de, para a sua determinação, ter sido necessário diluir a amostra 10 vezes, ampliando-se, assim, o erro do método analítico para 10% a 20 %.

Na oxidação química obtiveram-se melhores remoções de COD e  $\text{CBO}_5$  quando se utilizaram as condições que maximizam a biodegradabilidade, mas relativamente à remoção de cor (medida pela redução de absorvância a 520 nm), verifica-se, como esperado, que esta é ligeiramente superior quando se utilizam as condições operatórias que optimizam o processo oxidativo para a remoção de cor (1ª experiência). O teor de SST praticamente duplicou com a oxidação, o que estará relacionado com a suspensão de algum hidróxido de ferro que se formou na paragem da reacção.

No tratamento biológico monitorizou-se, no efluente descarregado do SBR, o teor de SST, a absorvância a 520 nm (espectros no Apêndice G – Figuras G.2 e G.3), o COD, a  $\text{CBO}_5$  e, em alguns ciclos, a biomassa no interior, expressa em SSV. Os resultados experientais encontram-se no Apêndice G.

Nas Figuras 5.7 a 5.11 apresentam-se os resultados obtidos em cada ciclo, para os dois efluentes resultantes da oxidação química indicados anteriormente (1ª e 2ª experiência).

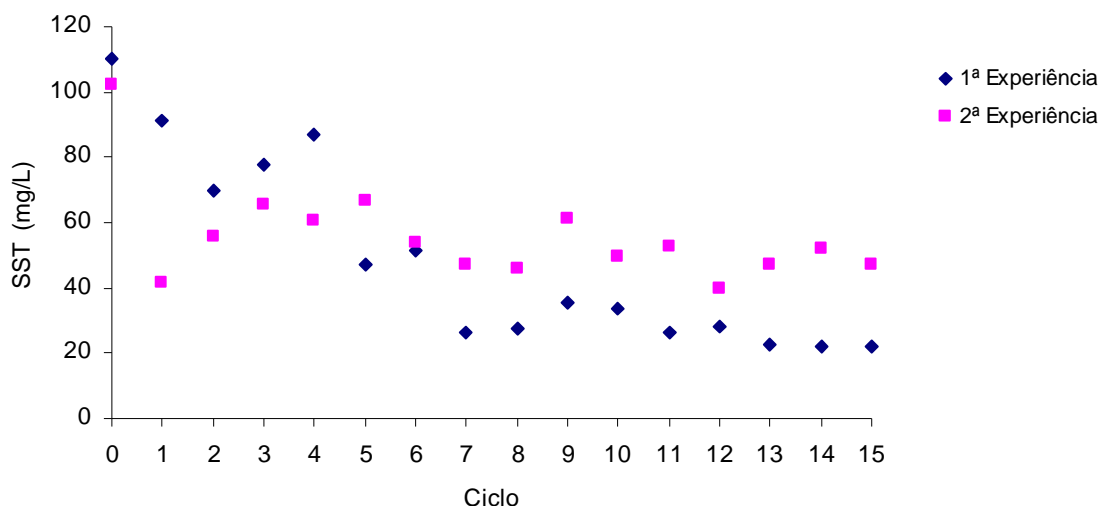


Figura 5.7 – Resultados de SST no efluente descarregado em cada ciclo do SBR.

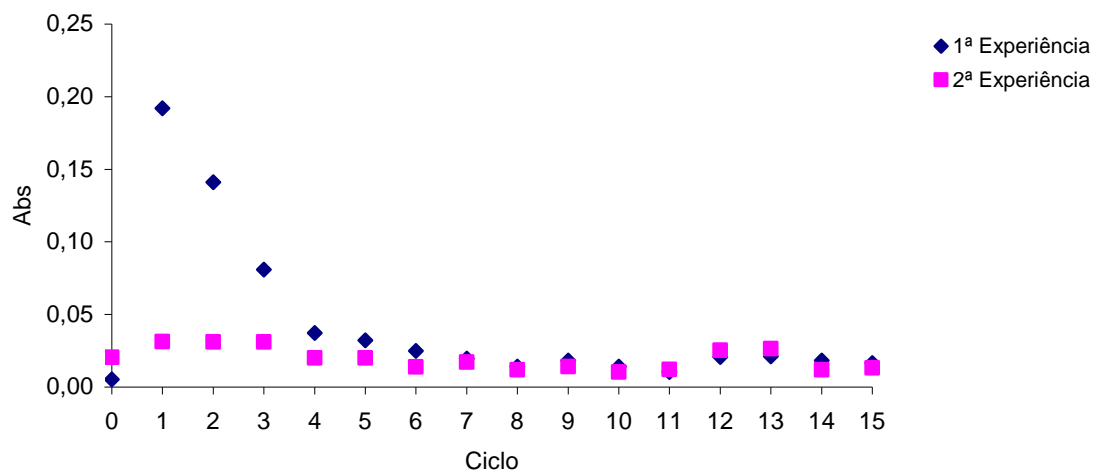


Figura 5.8 – Variação da absorvância a 520 nm por ciclo de SBR.

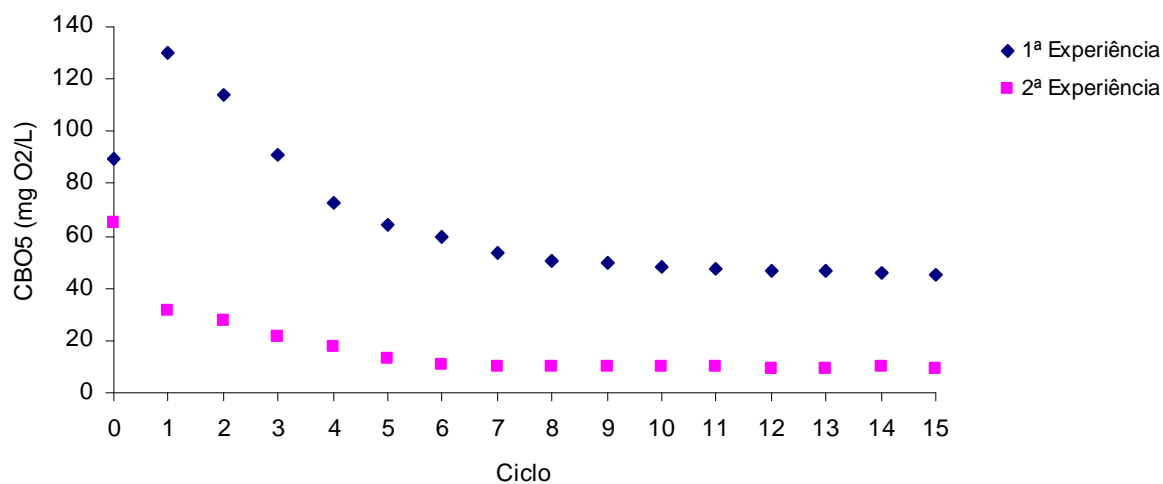


Figura 5.9 – Variação de CBO<sub>5</sub> por ciclo do SBR.

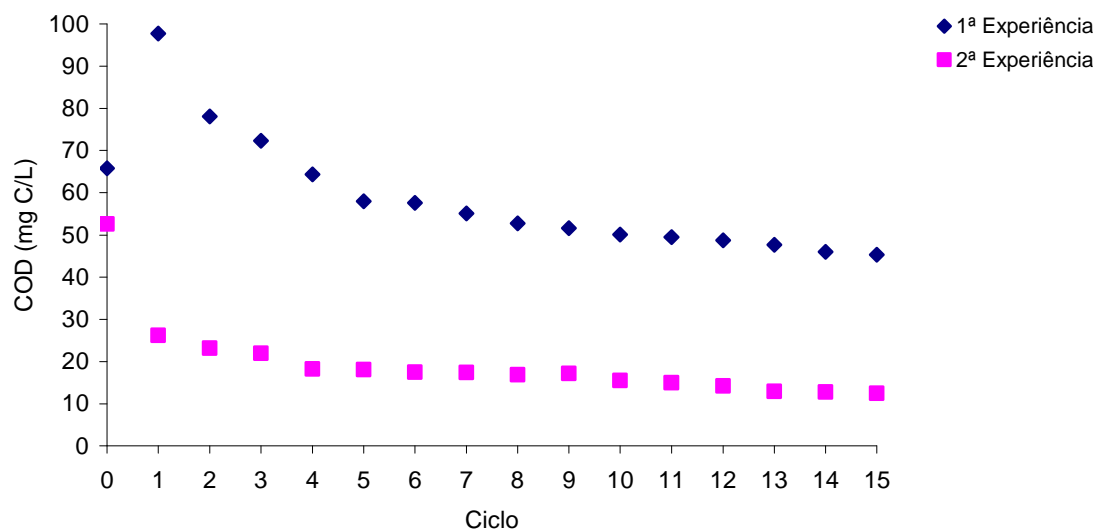


Figura 5.10 – Variação de COD por ciclo do SBR.

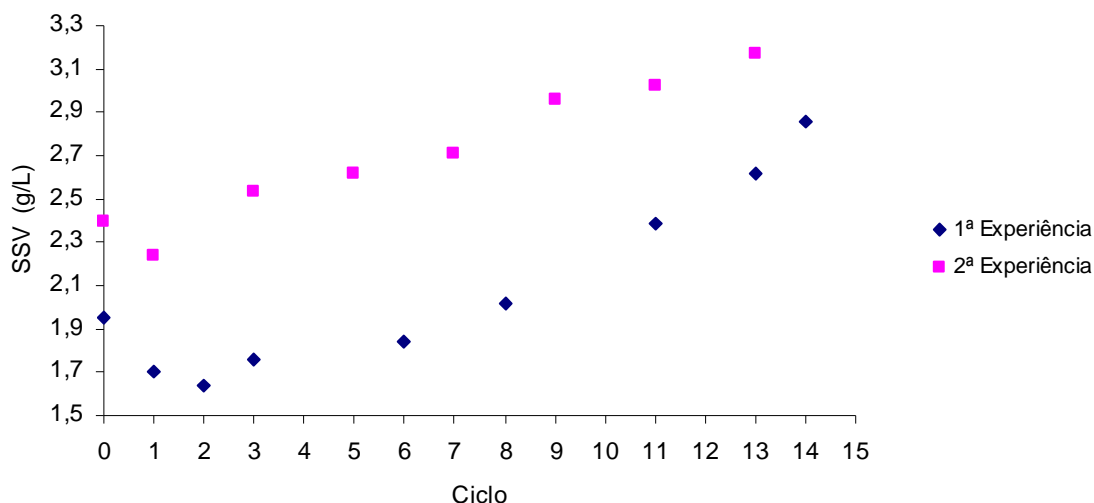


Figura 5.11 – Variação do teor de SSV por ciclo do SBR.

Analisando a Figura 5.7 verifica-se que o teor de SST, na 1ª experiência, permaneceu praticamente constante após o 7º ciclo e abaixo do VLE imposto no Decreto – Lei 236/98 (60 mg/L), a partir do 5º ciclo. Relativamente à 2ª experiência, os valores também estão abaixo do VLE, com a excepção do 3º, 4º, 5º e 9º ciclos, em que se excedeu ligeiramente o valor legislado.

No que se refere à cor pode-se observar na Figura 5.8 que na 1ª experiência se obtém, no início, um valor de absorvância a 520 nm superior ao obtido após a oxidação química. Isto pode dever-se a contaminação do efluente com matéria orgânica dissolvida presente na biomassa inicial, verificando-se, no entanto, que a absorvância se mantém praticamente constante e próxima do valor inicial após o 7º ciclo. Na 2ª experiência observou-se que a absorvância se mantém praticamente constante ao longo do tratamento biológico e muito próxima do valor obtido após a oxidação com reagente de Fenton. Isto é devido ao facto de o tratamento biológico ser utilizado para remover matéria orgânica e não cor.

Relativamente à degradação da matéria orgânica, medida através do COD (Figura 5.10) e CBO<sub>5</sub> (Figura 5.9), verifica-se, na 1ª experiência, um aumento nos primeiros ciclos, o que se pode dever a ter ocorrido lixiviação de compostos orgânicos da lama para o efluente. Na 2ª experiência isso não ocorreu, uma vez que nesta experiência se arrancou o reactor com uma lama biológica nova, com a mesma proveniência da usada nos ensaios anteriores. Também se pode observar, em ambos os ensaios, uma diminuição mais rápida dos parâmetros analisados nos primeiros ciclos e depois um decréscimo menos acentuado, atingindo-se, ao fim de quinze ciclos, valores de CBO<sub>5</sub>

de 45,43 e 9,46 mg O<sub>2</sub>/L e de COD de 45,32 e 12,47 mg C/L, na 1ª e 2ª experiência, respectivamente. O valor de CBO<sub>5</sub> atingido no final da 1ª experiência é ligeiramente superior ao fixado no Decreto – Lei nº 236/98 (VLE de 40 mg O<sub>2</sub>/L), mas é inferior ao estabelecido na Portaria nº 423/97 (VMA de 100 mg O<sub>2</sub>/L). Na 2ª experiência atingiu-se uma CBO<sub>5</sub> inferior ao VLE e ao VMA. Assim, só o efluente tratado nas condições operatórias da 2ª experiência pode ser descarregado no meio hídrico, se atendermos unicamente ao valor de CBO<sub>5</sub>.

Avaliando a eficiência do processo biológico relativamente à remoção de COD e CBO<sub>5</sub>, verificam-se maiores remoções para o tratamento nas condições da 2ª experiência (a que maximiza o aumento da biodegradabilidade no processo Fenton), uma vez que se atingiram remoções de CBO<sub>5</sub> de 85,5% e de COD de 76,3%, face a remoções de 49,4 e 31,2% para a CBO<sub>5</sub> e COD, respectivamente, na 1ª experiência.

A biomassa no reactor inicialmente decresceu (Figura 5.11), devido à sua aclimação ao efluente alimentado. Após este período de adaptação (após o 2º/3º ciclo) verificou-se um aumento do teor de SSV, em resultado do crescimento da cultura de microrganismos no reactor.

Como no tratamento biológico a remoção de matéria orgânica está relacionada com o crescimento da biomassa, realizou-se um balanço ao substrato no reactor (eqs. 5.1 a 5.3) considerando-se as hipóteses aí descritas. Na Figura 5.12 apresenta-se a velocidade específica de consumo de carbono em cada ciclo do SBR, verificando-se, na 1ª experiência, um aumento até ao 8º ciclo e um valor praticamente constante a partir daí, pelo que se pode concluir que o consumo de matéria orgânica estabilizou. Relativamente à 2ª experiência, verificou-se um consumo praticamente constante ao longo de todos os ciclos do tratamento biológico, permitindo concluir que a degradação da matéria orgânica estabilizou muito rapidamente.

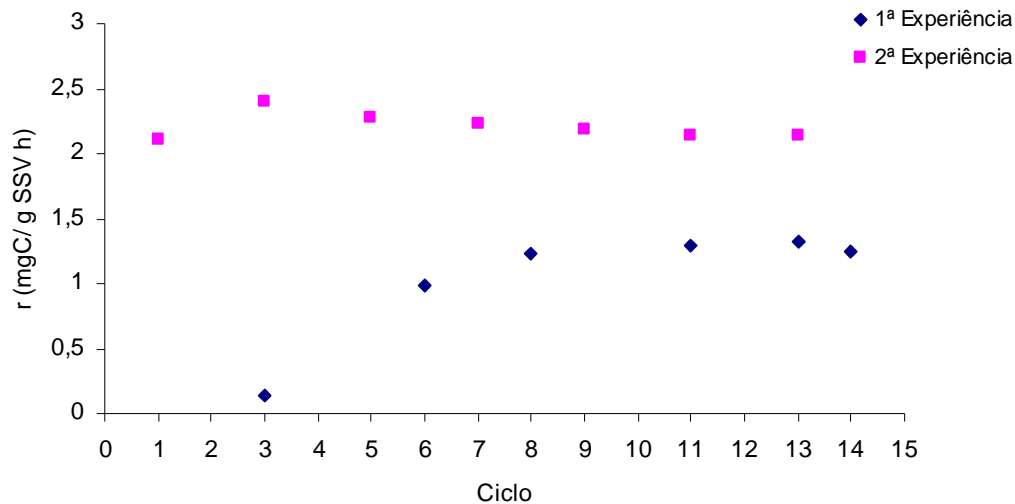


Figura 5.12 – Velocidade específica de consumo de carbono em cada ciclo do SBR.

Com a combinação do processo oxidativo com reagente de Fenton e biológico obtêm-se melhores resultados de remoção de COD e  $\text{CBO}_5$  quando se utilizam na oxidação química as condições que maximizam o aumento da biodegradabilidade. Também estabiliza muito mais rapidamente a degradação da matéria orgânica, pelo que se deve optar por estas condições para realizar o pré-tratamento por oxidação química.

Comparando os resultados obtidos no tratamento biológico do efluente têxtil (remoções de COD de 28,9%, de  $\text{CBO}_5$  de 36,0% e de cor de 63,9% ao fim dos 15 ciclos) com os obtidos com a combinação da oxidação química e biológica, nas condições operatórias de oxidação que maximizam a biodegradabilidade (eficiência global de remoção de COD de 90,2%, de  $\text{CBO}_5$  de 96,1% e de cor de 97,3%), conclui-se que a utilização da combinação dos dois processos de tratamento é muito mais vantajosa na remoção de matéria orgânica e de cor.

## 6 Conclusões e Sugestões para Trabalho Futuro

### 6.1 Conclusões

Para minimizar impactes ambientais provocados pela descarga de efluentes de tinturarias têxteis têm-se vindo a desenvolver tecnologias de tratamento que permitam uma remoção mais eficaz dos poluentes.

O objectivo deste estudo foi avaliar a possibilidade de utilização da oxidação química com reagente de Fenton e a combinação deste processo com um tratamento biológico em SBR para remoção de cor e matéria orgânica de efluentes de tingimento têxtil.

Iniciou-se o trabalho pela avaliação do processo de oxidação com Fenton de um corante reactivo (corante Vermelho Intenso Procion H-EXL gran), que entra na composição de efluentes de tingimento de algodão. Realizaram-se ensaios preliminares com uma solução de corante de 100 mg/L para avaliar a melhor forma de parar a reacção, para análise posterior das amostras, tendo-se concluído que a melhor forma de o fazer seria utilizando sulfito de sódio em excesso, isto é, adicionando cerca de 6 vezes a quantidade estequiométrica relativamente ao peróxido de hidrogénio inicialmente adicionado.

Posteriormente, testou-se a influência da presença do peróxido de hidrogénio e do ião ferroso na remoção de cor e de COT, tendo-se concluído que a utilização isolada de peróxido de hidrogénio não permite praticamente a oxidação do corante.

Recorrendo a um plano de experimentação factorial do tipo  $2^3$  com expansão para os níveis -1,682/+1,682 construindo um desenho composto central (DCC), identificaram-se as variáveis e interacções com significado estatístico e estabeleceu-se a relação polinomial quadrática entre as respostas do sistema (remoção de COT e de cor) e as variáveis, determinando-se, ainda, as condições óptimas de cada variável para cada resposta. Para levar a cabo a experimentação factorial foi necessário primeiramente seleccionar as variáveis a considerar e os respectivos níveis de concentração. Escolheram-se como variáveis a temperatura, a concentração de peróxido de hidrogénio e a concentração de ião ferroso, mas como o processo de oxidação é influenciado pelo pH e tempo de reacção realizaram-se experiências preliminares de modo a determinar os valores “óptimos” destes factores, que permitissem maximizar a remoção de COT e de cor. Estas experiências permitiram concluir, para as gamas e

variáveis estudadas, que o tempo de reacção necessário para se obter remoções de cor superiores a 95% seria de 15 minutos. Contudo, a eliminação de matéria orgânica é mais lenta, pelo que se fixou o tempo de reacção em 120 minutos. O valor de pH que maximiza a remoção de cor é 3,0 e de COT é 3,5, mas utilizou-se o valor de 3,5 nos ensaios posteriores para permitir um menor consumo de ácido para o ajuste de pH, uma vez que a solução de corante é alcalina.

Verificou-se que a remoção de COT e de cor aumenta com a concentração ião ferroso até 0,27 mM, mas quantidades superiores produzem um efeito inverso. Relativamente ao peróxido de hidrogénio, as remoções de COT e de cor aumentam até à concentração de 5,9 mM e depois mantêm-se praticamente constantes. Finalmente, no que se refere à influência da temperatura, verificou-se que a remoção de COT aumenta com a temperatura na gama estudada (20 a 70 °C) e a remoção de cor aumenta com a temperatura nos primeiros 20 minutos e, após este período, a remoção é praticamente constante para todas as temperaturas testadas, considerando-se 70 °C como temperatura óptima.

O desenho experimental permitiu concluir que a temperatura e o seu quadrado e a interacção da temperatura e a concentração de ião ferroso apresentam significado estatístico para a remoção de COT e que os valores destas variáveis que maximizam a remoção de COT é 53,8 °C e 0,12 mM. O valor de temperatura que maximiza a remoção de cor ao fim de 15 minutos de reacção é de 74 °C, mas, ao fim dos 120 minutos, nenhuma variável apresenta significado estatístico.

Numa segunda fase, o estudo incidiu sobre o tratamento de um efluente têxtil sintético, tendo-se avaliado o processo de oxidação química com reagente de Fenton e a combinação deste processo de tratamento com um tratamento biológico em SBR.

Na oxidação com Fenton, realizaram-se ensaios preliminares a pH 3,5, temperatura de 30 °C, concentração de peróxido de hidrogénio em 147,0 mM e tempo de reacção de 120 minutos, obtendo-se uma remoção máxima de COT (32,4%) para uma concentração de sulfato ferroso de 8,9 mM. A remoção de cor, após 120 minutos de reacção, aumentou com a concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  até 6,3 mM, mantendo-se praticamente constante para concentrações superiores. Fixando a concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  (8,9 mM) e variando a concentração de peróxido de hidrogénio entre 29,4 e 205,9 mM, obteve-se uma maior remoção de COT (58,3%) e de cor (99,8%) para a concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  mais elevada.



Após ter-se avaliado a influência da concentração de peróxido de hidrogénio e de ião ferroso no processo oxidativo realizou-se um planeamento experimental do tipo  $2^3$  com expansão de modo a determinar as superfícies de resposta e os valores das variáveis com significado estatístico que maximizem a remoção de COT e de cor e aumentem a biodegradabilidade do efluente para posterior tratamento biológico.

Foram consideradas as mesmas variáveis (temperatura, concentração de peróxido de hidrogénio e concentração de ião ferroso), e fixado o tempo de reacção em 30 minutos e o pH em 3,5. Concluiu-se que:

- ✓ A remoção de COT é influenciada pela temperatura e pelo quadrado da concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  e as condições que maximizam a respectiva remoção, sem as variáveis que não apresentam significado estatístico são: temperatura de 74 °C, concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  de 5,80 mM e concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de 147 mM;
- ✓ As variáveis com significado estatístico para a remoção de cor são a temperatura e a concentração de ião ferroso, assim como pelos quadrados da temperatura e da concentração de  $\text{Fe}^{2+}$ . As condições que maximizam a remoção de cor, sem as variáveis que não apresentam significado estatístico são uma temperatura de 57,5 °C e uma concentração de ião ferroso de 7,22 mM para uma concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de 147 mM.
- ✓ A biodegradabilidade é influenciada pelas três variáveis e as condições óptimas (retirando as variáveis sem significado estatístico) que promovem o seu aumento são temperatura de 74 °C, concentração de ião ferroso de 11,05 mM e concentração de peróxido de hidrogénio de 306 mM.

Finalmente avaliou-se a utilização do reagente de Fenton como pré-tratamento de degradação de compostos tóxicos ou inibitórios da actividade biológica. Realizaram-se ensaios de oxidação biológica em SBR do efluente têxtil “tal qual” e após oxidação química com reagente de Fenton, utilizando como condições operatórias as que maximizam a remoção de cor e o aumento da biodegradabilidade, anteriormente descritas. Estes ensaios permitiram concluir que os processos combinados de oxidação com reagente de Fenton e a oxidação biológica permitem obter melhores resultados de remoção de COD e  $\text{CBO}_5$  face à utilização isolada da oxidação biológica. Por outro lado, a selecção de condições adequadas para a oxidação química seguida de biológica permite uma estabilização mais rápida da matéria

orgânica no SBR e obter remoções mais elevadas de COD e CBO<sub>5</sub> (eficiências globais de 90,2, 96,1% e 97,3% para a remoção de COD, CBO<sub>5</sub> e de cor, respectivamente).

## **6.2 Sugestões para Trabalho Futuro**

Em trabalhos futuros sugere-se o estudo da oxidação química com reagente de Fenton para cada constituinte do efluente têxtil gerado no tingimento do algodão de modo a avaliar a influência das diversas variáveis, nomeadamente o pH, a temperatura, o tempo de reacção, a concentração de ião ferroso e a concentração de peróxido de hidrogénio, neste processo de tratamento.

No processo de oxidação química com Fenton, será interessante, do ponto de vista ambiental e económico, estudar a possibilidade de reciclar o ferro utilizado.

Propõem-se também a optimização do processo de tratamento com Fenton para operação em contínuo, com vista à aplicação desta tecnologia nas estações de tratamento de águas residuais industriais.

No que diz respeito ao tratamento biológico do efluente sintético ou do efluente pré-tratado com reagente de Fenton, será interessante estudar a influência da duração de cada ciclo e do tempo de cada fase do ciclo, assim como o efeito da temperatura na oxidação biológica.

Tendo em conta os resultados obtidos na combinação da oxidação química com o tratamento biológico por SBR do efluente têxtil será interessante prosseguir o estudo com efluentes reais.

## Referências Bibliográficas

Abrahart, E.N. (1977). *Dyes and Their Intermediates*. 2ª Edition, Edward Arnold Ltd, London.

Afonso, P.N.C.M. (2001). *Modelação Matemática de Reactores Biológicos no Tratamento Terciário de Efluentes*. Dissertação de Doutoramento em Engenharia Civil, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.

Alves, P.I.S.; Castro, P.A.S. (2004). *Remoção de Cor, por Adsorção, de Efluentes de Tingimento de Algodão*. Projecto de Investigação de Licenciatura em Engenharia Química – ramo: Tecnologias de Protecção Ambiental, ISEP, Porto.

Annual Book of ASTM Standards – Water; Atmospheric Analysis. (1973). Part 23, American Society for Testing and Materials, Philadelphia.

APHA, AWWA, WEF (1998). "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater". 20ª Edição., American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, Washington, DC.

Azbar, N.; Yonar, T.; Kestioglu, K. (2004). Comparison of Various Advanced Oxidation Processes and Chemical Treatment Methods for COD and Color Removal from a Polyester and Acetate Fiber Dyeind Effluent. *Chemosphere*, **55**, pp. 35 – 43.

Barker, T.B., 1994. *Quality by Experimental Design*. 2ª Edição, Marcel Dekker, New York.

Bigda, R.J. (1995). Consider Fenton's Chemistry for Wastewater Treatment. *Chemical Engineering Process*, **91**, pp. 62 – 66.

Bursali, N.; Ertunc, S.; Akay, B. (2006). Process Improvement Approach to the Saponification Reaction by Using Statistical Experimental Design. *Chemical Engineering and Processing*, **45**, pp 980-989.

Farré, M.J.; Doménech, X.; Peral, J. (2006). Assessment of Photo-Fenton and Biological Treatment Coupling for Diuron and Linuron Removal from Water. *Water Research*, **40**, pp 2533-2540.

Ferreira, M.A.S.S. (1996). Filtros Biológicos Submersos Arejados. Dissertação de Mestrado em Engenharia do Ambiente, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.

Ferreira, W.F.C.; Sousa, J.C.F. (1998). Microbiologia, Volume 1, Lidel – Edições Técnicas, Lda., Lisboa.

Figueiredo, J.M.; Rodrigues, F.; Correia, A.; Barros, M. (2000). Guia Técnico do Sector Têxtil. Lisboa.

Figueiredo, S.A.R.C. (2002). Remoção de Corantes Têxteis em Soluções Aquosas Usando Materiais Naturais Contendo Quitina. Dissertação de Doutoramento em Engenharia Química, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

Flaherty, K.A.; Huang, C.P. (1992). Continuous Flow Applications of Fenton's Reagent for the Treatment of Refractory Wastewater. In: Proceedings of the Second International Symposium on Chemical Oxidation-Technologies for the Nineties, Nashville, Tennessee, U.S.A., pp. 58-77.

Fongsatitkul, P.; Elefsiniotis, P.; Yamasmit, A.; Yamasmit, N. (2004). Use of Sequential Batch Reactors and Fenton's Reagent to Treat a Wastewater from a Textile Industry. Biochemical Engineering Journal, **21**, pp. 213-220.

Gallard, H.; Laet, J.de (2001). Kinetics of Oxidation of Chlorobenzenes and Phenylureas by Fe(II)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and Fe(III)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Evidence of Reduction and Oxidation Reactions of Intermediates by Fe(II) or Fe(III). Chemosphere, **42**, pp. 405-413.

Garcia-Montano, J.; Torrades, F.; Garcia-Hortal, J.A.; Domènech, X.; Peral, J. (2006). Degradation of Procion Red H-E7b Reactive Dye by Coupling Photo-Fenton System with a Sequencing Batch Reactor. Journal Hazardous Materials, **B 134**, pp. 220-229.

Guedes, A.M. (1998). Oxidação Química com Reagente de Fenton: Aplicação às Águas de Cozimento da Cortiça. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.

Halliday, P.J.; Beszedits, S. (1986). Color Removal from textile Mill Wastewater. Canadian Textile Journal, April, pp. 78-84.

Heredia, J.B.; Dominguez, J.R.; Lopez, R. (2004). Advanced Oxidation of Cork-Processing Wastewater Using Fenton's Reagent: Kinetics and Stoichiometry. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, **79**, pp. 407-412.

Kang, S.-F.; Liao, C.-H.; Chen, M.-C. (2002). Pre-oxidation and Coagulation of Textile Wastewater by the Fenton Process. *Chemosphere*, **46**, pp. 923- 928.

Krull, R.; Hempel, D.C. (2001). Treatment of Dyehouse Liquors in a Biological Sequencing Batch Reactor with Recursive Chemical Oxidation. *Water Science and Technology*, **44** (5), pp. 85-92.

Kuo, W.G. (1992). Decolorizing Dye Wastewater with Fenton's Reagent. *Water Research*, **26**, pp 881-886.

Lin, S.H.; Chang, C.C. (2000). Treatment of Landfill Leachate by Combined Electro-Fenton Oxidation and Sequencing Batch Reactor Method. *Water Research*, **34** (17), pp. 4243-4249.

Lin, S.H.; Lo, C.C. (1997). Fenton Process for Treatment of Desizing Wastewater. *Water Research*, **31**, pp. 2050-2056.

Lin, S.H.; Jiang, C.D. (2003). Combined Physical, Chemical and Biological Treatments of Wastewater Containing Organics from a Semiconductor Plant. *Journal of Hazardous Materials*, **B97**, pp. 159-171.

Lin, S.H.; Jiang, C.D. (2003). Fenton Oxidation and Sequencing Batch Reactor (SBR) Treatments of High-strength Semiconductor Wastewater. *Desalination* **154**, pp. 107-116.

Lucas, M.S.; Peres, J.A. (2006). Decolorization of the Azo Dye Reactive Black 5 by Fenton and Photo-Fenton Oxidation. *Dyes and Pigments*, **71**, pp 236-244.

Martinez, N.S.S.; Fernández, J.F.; Segura, X.F.; Ferrer, A.S. (2003). Pre-oxidation of an Extremely Polluted Industrial Wastewater by the Fenton's Reagent. *Journal of Hazardous Materials B*, **101**, pp. 315 – 322.

Metcalf & Eddy (1991). *Wastewater Engineering: Treatment, Disposal, Reuse*. 3<sup>a</sup> Edição, McGraw – Hill, New York.

Monod (1949), The Growth of Bacterial Cultures. *Annual Review of Microbiology*, **3**, pp. 371-394.

Montgomery, D.C.; Runger, G.C. (1999). *Applied Statistics and Probability for Engineers*. 2<sup>a</sup> Edição, John Wiley & Sons, New York.

Morais, L.C.P. (1996). Tratamento de Efluentes Têxteis Simulados Usando Técnicas de Adsorção. Dissertação de Mestrado em Engenharia do Ambiente, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.

Morais, L.C.P. (2005). Avaliação da Tratabilidade de Efluentes da Indústria de Curtumes por Oxidação Química e Biológica. Dissertação de Doutoramento em Engenharia Química, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.

Morgado, R., 1979. Experimentação Factorial. Apontamentos Teóricos, FEUP.

Oliveira, R.; Almeida, M.F.; Santos, L.; Madeira, L.M. (2006). Experimental Design of 2,4-Diclorophenol Oxidation by Fenton's Reaction. Industrial Engineering Chemistry Research, **45**, pp 1266-1276.

Ramirez, J.H.; Costa, C.A.; Madeira, L.M. (2005). Experimental Design to Optimize the Degradation of the Synthetic Dye Orange II Using Fenton's Reagent. Catalysis Today, **107 – 108**, pp 68-76.

Ramirez, J.H.; Costa, A.C.; Madeira, L.M.; Mata, G.; Vicente, M.A.; Rojas-Cervantes M.L.; López-Peinado, A.J.; Martín-Aranda, R.M. (2006). Fenton-like Oxidation of Orange II Solutions Using Heterogeneous Catalysts Based on Saponite Clay. Applied Catalysis B: Environmental., **71**, pp 44–56.

Rodríguez-Nogales, J.M.; Ortega, N.; Perez-Mateos, M.; Busto, M.D. (2007). Experimental Design and Response Surface Modelling Applied for the Optimisation of Pectin Hydrolysis by Enzymes from *A. Niger* CECT 2088. Food Chemistry, **101**, pp 634-642.

Sanz, J.; Lombrana, J.I.; Luis, A.M. De Ortueta, M.; Varona, F. (2003). Microwave and Fenton's Reagent Oxidation of Wastewater. Environmental Chemistry Letters **1**, pp. 45-50.

Schoeberl, P.; Brik, M.; Braun, R.; Fuchs, W. (2004). Treatment and Recycling of Textile Wastewater – Case Study and Development of a Recycling Concept. Desalination, **171**, pp. 173 – 183.

Segurola, J.; Allen, N.S.; Edge, M.; Mahon, A.M. (1999). Design of Eutectic Photoinitiator Blends for UV/Visible Curable Acrylated Printing Inks and Coatings. *Progress in Organic Coatings*, **37**, pp 23-37.

Silva, M. (1999). A Indústria Têxtil e o Ambiente – Desafios actuais do Sector. *Revista AEP* **28**.

Tanatak, N.P.; Chaudhari, S. (2006). Degradation of Azo Dyes by Sequential Fenton's Oxidation and Aerobic Biological Treatment. *Journal of Hazardous Materials*, **136** (3), pp. 698-705.

Teixeira, A.C.S.C.; Guardani, R.; Nascimento, C.A.O. (2004). Photo-Fenton Remediation of Wastewaters Containing Silicones: Experimental Study and Neural Network Modeling. *Chemical Engineering Technology*, **27** (7), pp. 800-810.

Tekin, H.; Bilkay, O.; Ataberk, S.S.; Balta, T.H.; Ceribasi, I.H.; Sanin, F.D.; Dilek, F.B.; Yetis, U. (2006). Use of Fenton Oxidation to Improve the Biodegradability of a Pharmaceutical Wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, **136** (2), pp. 258-265.

Walling, C. (1975). Fenton's Reagent Revisited. *Accounts of Chemical Research*, **8**, pp. 125-131.

[www.h2o2.com/industrialwastewater/fentonreagent.html](http://www.h2o2.com/industrialwastewater/fentonreagent.html) (último acesso: 21/03/2007).

[www.h2o2.com/intro/interferences.html](http://www.h2o2.com/intro/interferences.html) (último acesso: 21/03 /2007).

# Apêndice A



## A Processo Produtivo

O processamento de cada matéria-prima é específico, no entanto as várias operações no processo de fabrico de têxteis podem-se organizar genericamente da seguinte forma (ver Figura 1.4):

- ✓ **Preparação da matéria-prima** – nesta etapa as matérias-primas são preparadas para serem introduzidas nas fases subsequentes do processo de fabrico. Dá-se a produção de fibras sintéticas, de penteado e de cardado;
- ✓ **Fiação** – nesta fase utiliza-se um processo mecânico a seco que permite obter o fio;
- ✓ **Malharia** – é uma operação que consiste na passagem do fio a malha. Nesta etapa utiliza-se um lubrificante para diminuir o atrito (Silva, 1999);
- ✓ **Tecelagem** – operação na qual se produz tecido a partir do fio. Faz-se um tratamento de forma a aumentar a resistência do fio. Este tratamento consiste na aplicação de uma suspensão de amido (encolante) sobre o fio, previamente aquecida a 80 °C, sendo o fio posteriormente seco. O amido pode ser substituído por carboximetilcelulose, poliacrilatos e álcool polivinílico que são substâncias mais fáceis de recuperar e consequentemente podem ser reutilizadas (Silva, 1999);
- ✓ **Desencolagem** – nesta etapa retira-se o encolante do tecido. A desencolagem pode ser feita por (Silva, 1999):
  - Via enzimática (amilase) ou oxidativa quando o encolante utilizado é o amido;
  - Lavagem alcalina com detergentes se o encolante utilizado for solúvel.
- ✓ **Fervura** – operação que permite remover impurezas naturais (ceras, pectinas e álcoois). Esta etapa consiste num tratamento com hidróxido de sódio, em baixas concentrações, a temperatura elevada;
- ✓ **Branqueamento** – o objectivo desta fase é eliminar o corante natural que se encontra sobre as fibras. Esta operação é feita com oxidantes (hipoclorito de sódio, peróxido de hidrogénio, persulfatos, organoclorados) a quente. O processo de branqueamento pode ser em contínuo ou descontínuo (Silva, 1999);

- ✓ **Mercerização** – esta etapa só é aplicada no processamento de algodão e tem como objectivo conferir maior brilho ao algodão e dar-lhe mais resistência. Esta operação é realizada com altas concentrações de hidróxido de sódio no material sob tensão a baixa temperatura, e normalmente também é adicionado um aditivo (molhantes / detergentes). No fim do processo faz-se uma lavagem para retirar o excesso de hidróxido de sódio (Silva, 1999);
- ✓ **Tingimento** – o objectivo desta fase é dar cor às malhas e tecidos com a aplicação de corantes. A opção do corante a utilizar depende do tipo de fibra a tingir. Nesta etapa promove-se uma redução do corante e de seguida uma oxidação de modo a fixá-lo na fibra. Este processo é realizado em meio alcalino. No fim do tingimento faz-se uma lavagem com água e detergentes para remover o corante não fixado. Seguidamente promove-se um enxaguamento. Esta fase pode-se realizar em contínuo ou descontinuamente e ocorre antes ou após a confecção (Silva, 1999).
- ✓ **Estamparia** – enquanto através do tingimento se obtém, em princípio, uma coloração uniforme do material têxtil, na estampagem obtém-se directamente “desenhos”, a uma ou várias cores sobre o material têxtil. Esta operação é constituída por várias fases (Silva, 1999):
  - Preparação da pasta para estampagem - esta permite transferir a cor de um intermediário para o artigo têxtil;
  - Estampagem - consiste na aplicação de corante ou pigmento localmente;
  - Secagem;
  - Fixação através de calor seco, por vaporização ou por tratamento molhado;
  - Lavagem.
- ✓ **Acabamento** – nesta etapa realiza-se o afinamento do artigo têxtil consoante as características finais pretendidas. Os acabamentos podem ser químicos ou mecânicos (Silva, 1999). Os acabamentos químicos permitem aumentar a estabilidade do tecido, melhorias de aspecto e toque ou a agressões externas. Para tal utiliza-se uma variada gama de produtos químicos, nomeadamente amaciadores, produtos de carga, resinas termoplásticas, resinas termoendurecíveis, produtos de hidrofobação, produtos oleófilos, produtos de ignifugação, produtos biocidas, produtos anti-traça, produtos anti-estáticos e acabamento anti-feltragem.

Os acabamentos mecânicos compreendem as operações de cardação, esmerilagem, perchagem, tesouragem, laminagem, decatissagem, caladragem, encolhimento por compressão e secagem. As indústrias podem utilizar conjuntamente os dois tipos de acabamentos.

- ✓ **Confecção** – após os acabamentos o tecido ou a malha vão para a confecção, que pode ser realizada na mesma empresa ou noutra. A confecção pode ser aplicada a tecidos ou malhas e inclui as operações de moldagem, corte e confecção.

# Apêndice B

## B Espectros UV/visível

Para determinar-se o comprimento de onda correspondente à absorvância máxima, com o objectivo de se quantificar a remoção de cor, procedeu-se à determinação dos espectros de absorção no UV/visível da solução de corante e da água residual.

### B.1 Espectros de absorção do corante Vermelho Intenso Procion H-EXL gran

Na Figura B.1, apresenta-se o espectro obtido para a solução do corante Vermelho Intenso Procion H-EXL gran.

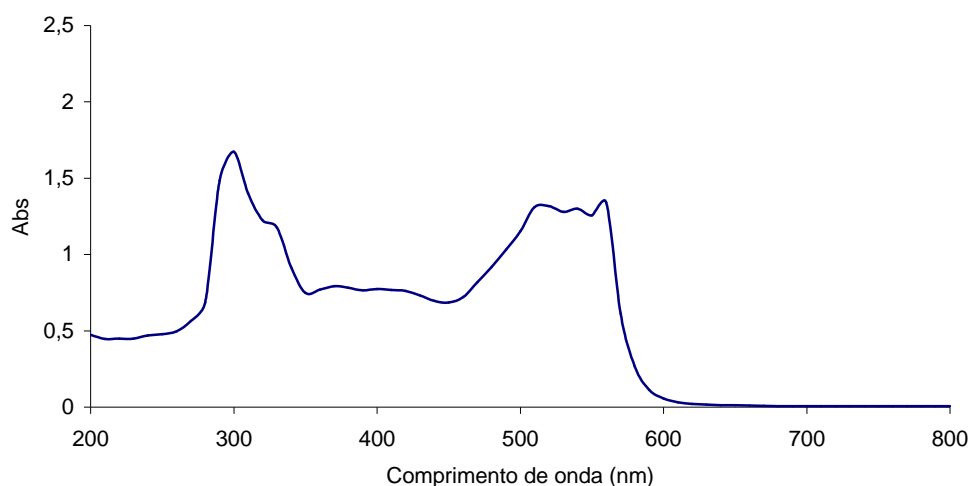


Figura B.1 – Espectro da solução de corante Vermelho Intenso Procion H-EXL gran a 100 mg/L.

### B.2 Curva de Calibração

De modo a determinar-se a relação entre a concentração de corante e a absorvância a 560 nm, traçou-se uma curva de calibração, apresentada na Figura B.2, verificando-se que a dependência é linear.

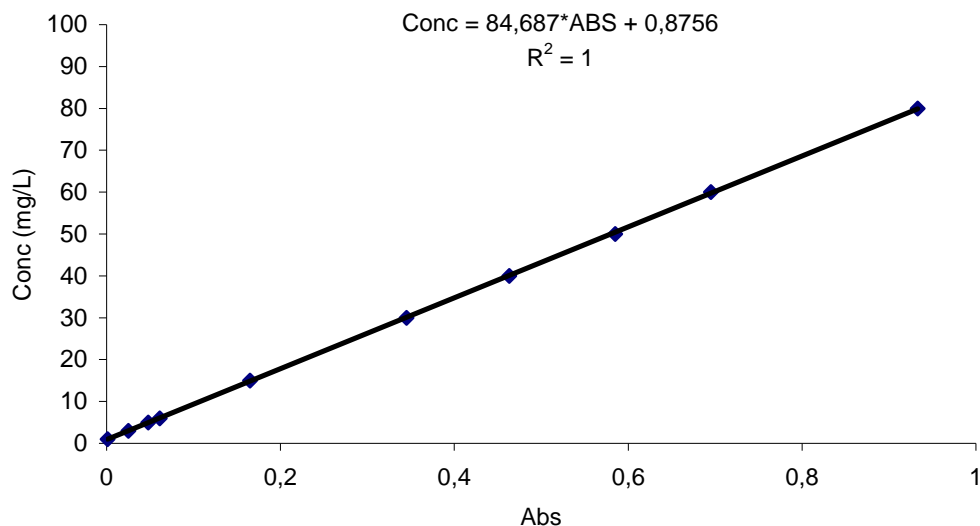


Figura B.2 – Curva de calibração do corante Vermelho Intenso Procion H – EXL gran.

### B.3 Espectro UV/visível do Efluente Têxtil

Na Figura B.3 apresenta-se o espectro UV/visível do efluente têxtil sintético contendo os corantes e com as concentrações indicadas na Tabela 2.2.

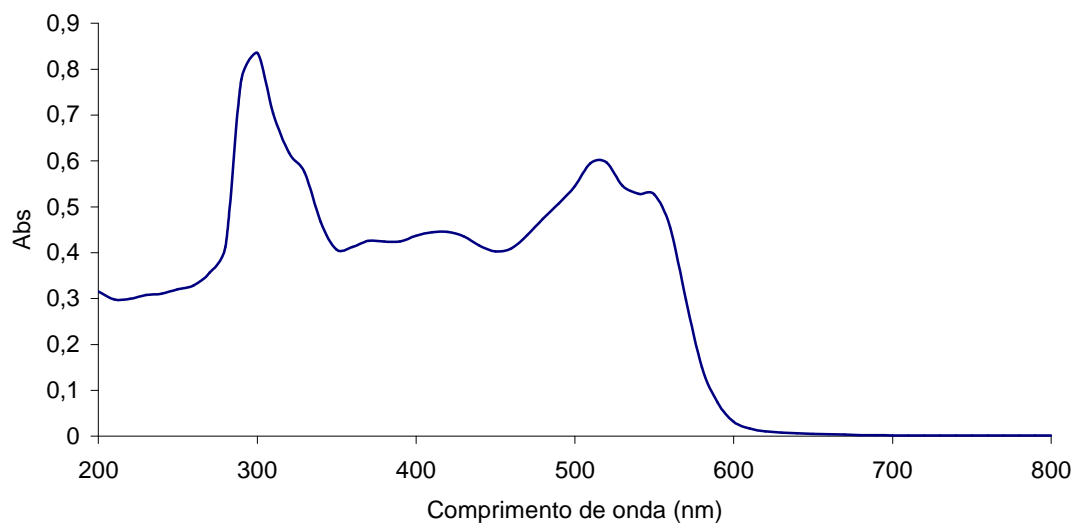


Figura B.3 – Espectro do efluente têxtil sintético.

# Apêndice C

## **C Métodos Analíticos**

Descrevem-se de seguida os métodos analíticos utilizados nas determinações efectuadas.

### **C.1 Azoto Total**

Para a determinação do azoto total utilizou-se o método 4500 – N C do Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 1998), tendo-se procedido à digestão das amostras com persulfato de potássio (P.A., Merck) a 110 °C durante 40 minutos numa autoclave (AJCosta), de modo a converter o azoto orgânico e amoniacal e nitritos em nitratos. Depois procedeu-se ao desenvolvimento da cor, utilizando brucina (preparada a partir de sulfato de brucina P.A. Sigma-Aldrich, ácido clorídrico fumante 37% da Merck e ácido sulfanílico P.A. da Meck). A brucina reage com o nitrato em meio ácido formando uma cor amarela cuja intensidade é medida num espectrofotómetro (PYE Unicam PU 8600) a 410 nm (método D 992 – 71 do Annual Book of ASTM Standards, 1973).

### **C.2 Carência Bioquímica de Oxigénio ao fim de 5 dias (CBO<sub>5</sub>)**

A Carência Bioquímica de Oxigénio ao fim de cinco dias determina a quantidade de oxigénio consumido pelos microrganismos para oxidar a matéria orgânica biodegradável durante aquele período de incubação, a 20 °C.

A determinação da CBO<sub>5</sub> das amostras foi realizada com base no método 5210 B (APHA, 1998), procedendo-se à determinação do oxigénio dissolvido com uma sonda WTW (modelo Cellox 325) e um medidor WTW (modelo oxi 703). No instante zero, as amostras foram diluídas com água de diluição que continha um 1 mL/L <sub>água</sub> de solução de nutrientes (tampão fosfato, sulfato de magnésio P.A, Merck, cloreto de cálcio P.A., Merck e cloreto de férrico, P.A. da Merck). Nos ensaios com a solução de corante adicionou-se 1 mL/L <sub>água</sub> de inóculo (ver descrição da preparação do inóculo no ponto C.2.1).

Após realizada a leitura do oxigénio dissolvido inicial, as amostras eram incubadas a 20 °C numa estufa (Memmert, modelo 854 Schwarbach) durante cinco dias, no final dos quais era medido o oxigénio dissolvido. A CBO<sub>5</sub> é determinada a partir da



diferença entre o oxigénio dissolvido consumido na amostra e pela água de diluição, introduzindo um factor que depende da diluição realizada e multiplicando finalmente o valor obtido pelo factor de diluição.

### **C.2.1 Preparação do Inóculo**

Para a preparação do inóculo pesou-se 30 g de terra e adicionou-se 100 mL de água destilada, agitou-se e deixou-se sedimentar a terra. O sobrenadante foi utilizado como inóculo.

### **C.3 Carência Química de Oxigénio (CQO)**

A Carência Química de Oxigénio é determinada a partir da quantidade de oxidante necessária para oxidar os compostos orgânicos e inorgânicos oxidáveis, sendo os resultados expressos em quantidade equivalente em oxigénio.

Nesta determinação as amostras são oxidadas com excesso de dicromato de potássio (P.A., Merck) em presença do catalisador sulfato de prata (P.A., Merck) e sulfato de mercúrio (II) (P.A., Merck) em meio fortemente ácido. Realiza-se uma digestão, em refluxo aberto, a 150 °C, tendo-se utilizado um reactor modelo Recod/6Test da G.VITTADINI. Segualmente determina-se a quantidade de dicromato de potássio consumido através de uma titulação com sulfato ferroso amoniacal (P.A., Merck), usando como indicador a ferroína (Método 5220 B do Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 1998)).

### **C.4 Carbono Orgânico Total (COT)**

A determinação do Carbono Orgânico Total (COT) foi efectuada num aparelho Shimadzu TOC-5000. A amostra é cataliticamente oxidada a dióxido de carbono a uma temperatura de 700 °C num leito de catalisador de platina. Após essa etapa, o dióxido de carbono é transportado por uma corrente de ar até ao espectrómetro de infravermelho que determina a concentração de dióxido de carbono presente, sendo esta correlacionada com o Carbono Total (CT).

Numa segunda fase, a amostra é injectada no aparelho, sendo acidificada com ácido fosfórico, o que permite converter os carbonatos e bicarbonatos em dióxido de

carbono, que posteriormente é quantificado por espectrometria de infravermelho. Esta última determinação corresponde ao Carbono Inorgânico (CI) presente na amostra.

A concentração de COT é obtida através da diferença entre o CT e o CI (Método 5310 D do Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 1998).

### C.5 Fósforo Total

Para determinar o fósforo total procedeu-se de acordo com o método 4500 – P E (APHA, 1998). Realizou-se uma digestão ácida com persulfato de amónio (P.A., Prolabo), de modo a converter todo o fósforo em ortofosfato (fósforo dissolvido). Posteriormente, adiciona-se molibdato de amónio (P.A., Merck) que em meio ácido reage com o ortofosfato formando o ácido fosfomolibdico. Este é reduzido pela adição de ácido ascórbico (P.A., Riedel-de Haën), originando um composto de coloração azul cuja intensidade de cor é lida num espectrofotómetro (PYE Unicam PU 8600) ao comprimento de onda de 880 nm.

A presença de tartarato duplo de potássio e antimónio (P.A., Merck) torna a coloração mais intensa e a reacção mais rápida à temperatura ambiente.

### C.6 Sólidos Suspensos Totais (SST)

A designação de sólidos suspensos totais corresponde ao resíduo que fica retido num filtro de porosidade definida. Assim, para determinar o teor de SST - Método 2540 B do Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 1998) - toma-se um volume de amostra que é sujeita a uma filtração sob vácuo usando um filtro de fibra de vidro da Albet (refª FV-C), previamente lavado e calcinado a 550 °C durante duas horas. O resíduo retido no filtro é seco a 105 °C até peso constante, e pesado após arrefecimento em exsiccador.

A concentração de SST foi determinada recorrendo à seguinte expressão:

$$\text{SST (mg/L)} = \frac{M_2 - M_1}{V} * 1000 \quad (\text{C.1})$$

onde:  $M_1$  – massa do filtro (g)

$M_2$  – massa do filtro com o resíduo seco a 105 °C (g)

V – volume da toma de amostra (mL).

### **C.7 Sólidos Suspensos Voláteis (SSV)**

Os sólidos suspensos voláteis são referentes à fracção perdida por calcinação dos SST. Consequentemente, para quantificar os SSV calcina-se a 550 °C o resíduo resultante da determinação dos SST durante duas horas. Posteriormente arrefece-se num exsicador e pesa-se (Método 2540 E do Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 1998)).

A determinação dos SSV é realizada de acordo com a seguinte equação:

$$\text{SSV (mg/L)} = \frac{M_2 - M_3}{V} * 1000 \quad (\text{C.2})$$

onde:  $M_3$  – massa do filtro com resíduo seco a 550 °C (g).

### **C.8 Teste de Biodegradabilidade**

A biodegradabilidade foi avaliada através do consumo de oxigénio dissolvido utilizando um medidor da YSI Incorporated (modelo 5300 biological oxygen) e um banho da YSI Incorporated (modelo 5301 B).

O teste de biodegradabilidade decorreu à temperatura ambiente (aproximadamente 20 °C), e foi iniciado com a eliminação do excesso de peróxido de hidrogénio residual, proveniente dos ensaios de oxidação com reagente de Fenton. Assim, a 5 mL de amostra adicionou-se um excesso de sulfito de sódio, colocando-se em agitação. Deixou-se baixar a percentagem de oxigénio dissolvido até zero, uma vez que o oxigénio libertado pela decomposição do peróxido de hidrogénio é consumido pelo sulfito originando sulfato, eliminando-se assim a interferência do peróxido de hidrogénio neste teste.

Posteriormente, retirou-se a sonda de oxigénio e deixou-se em agitação para introduzir oxigénio de modo a eliminar a interferência do sulfito, uma vez que este reage com o oxigénio. Mediu-se periodicamente a percentagem de oxigénio dissolvido até se obter o valor que se tinha antes da adição do sulfito de sódio.

Após a eliminação dos interferentes adicionou-se 1 mL de inóculo (ver preparação no ponto C.8.1) e leu-se a percentagem de oxigénio dissolvido ao longo do tempo durante 30 minutos.

Para o cálculo da concentração de oxigénio, recorreu-se ao valor da solubilidade deste à temperatura de 20 °C e com uma concentração de cloretos presente no efluente de aproximadamente 10 g/L (8,30 mg/L) e ao valor de percentagem de oxigénio no ar a 760 mm Hg (20,9%). Assim, a expressão que permite calcular a concentração de oxigénio dissolvido em mg O<sub>2</sub>/L é:

$$[O_2] = \frac{O_2(\%) * 8,30}{20,9} \quad (C.3)$$

### **C.8.1 Inóculo**

Na preparação do inóculo utilizou-se 10 mL de lama proveniente dos tanques de lamas activadas da ETAR de Rabada, já aclimatadas a efluentes têxteis. Adicionou-se 40 mL de uma solução de água destilada e 1 mL/L <sub>água</sub> de nutriente (tampão fosfato, sulfato de magnésio P.A, Merck, cloreto de cálcio P.A., Merck e cloreto de férrico, P.A. da Merck).

# Apêndice D

## D Monitorização Contínua dos Parâmetros

Neste apêndice apresenta-se a evolução temporal do pH, embora se tenha também monitorizado a absorvância (indicada noutros apêndices) e nalguns casos o ORP, para além da temperatura, que se manteve praticamente constante ao longo dos ensaios devido ao bom controlo efectuado.

### D.1 Oxidação Química do Corante Vermelho Intenso Procion H-EXL gran

#### D.1.1 Ensaios de Paragem da Reacção e Efeito das Condições Operatórias na Remoção de Cor e de COT

Monitorizou-se ao longo das experiências o pH no reactor, estando os valores obtidos apresentados na Figura D.1 e D.2 nas experiências de paragem da reacção e remoção de COT, respectivamente.

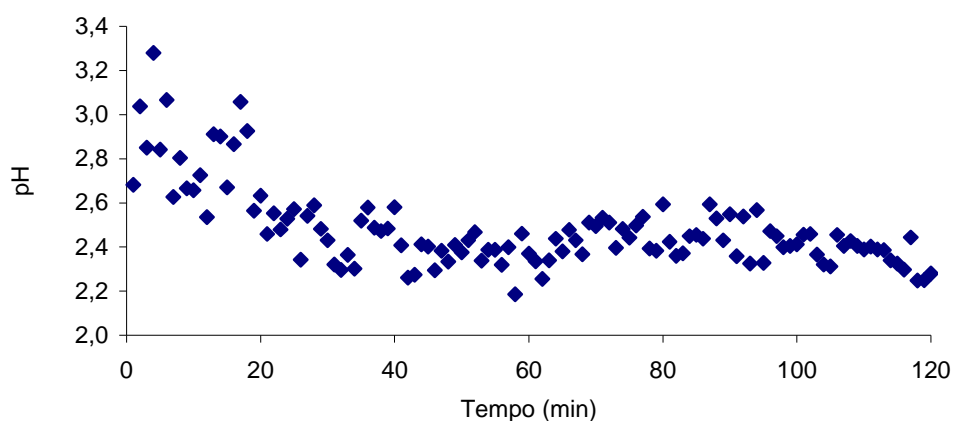


Figura D.1 – Evolução do pH na experiência de paragem da reacção.

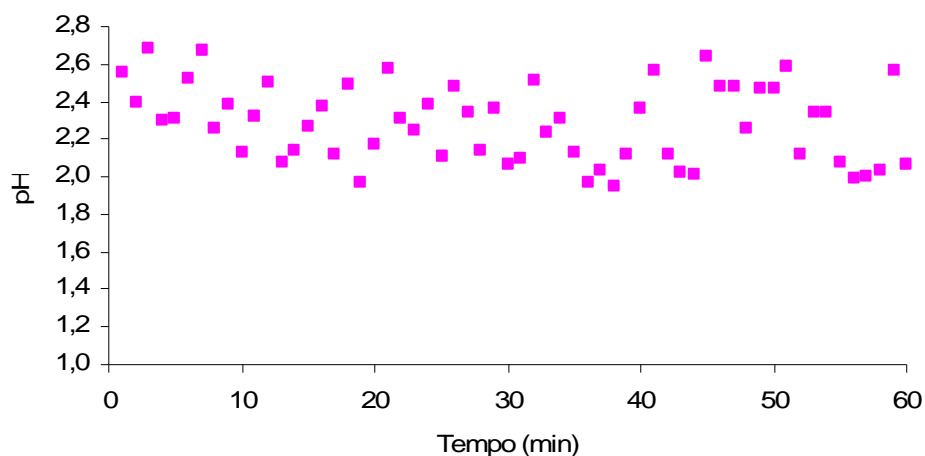


Figura D.2 – Evolução temporal do pH no ensaio para testar as condições operatórias para remoção de cor e de COT.

### D.1.2 Influência da Presença do Peróxido de Hidrogénio e do Ião Ferroso

Monitorizou-se ao longo das experiências o pH, apresentando-se na Figura D.3 os resultados obtidos.

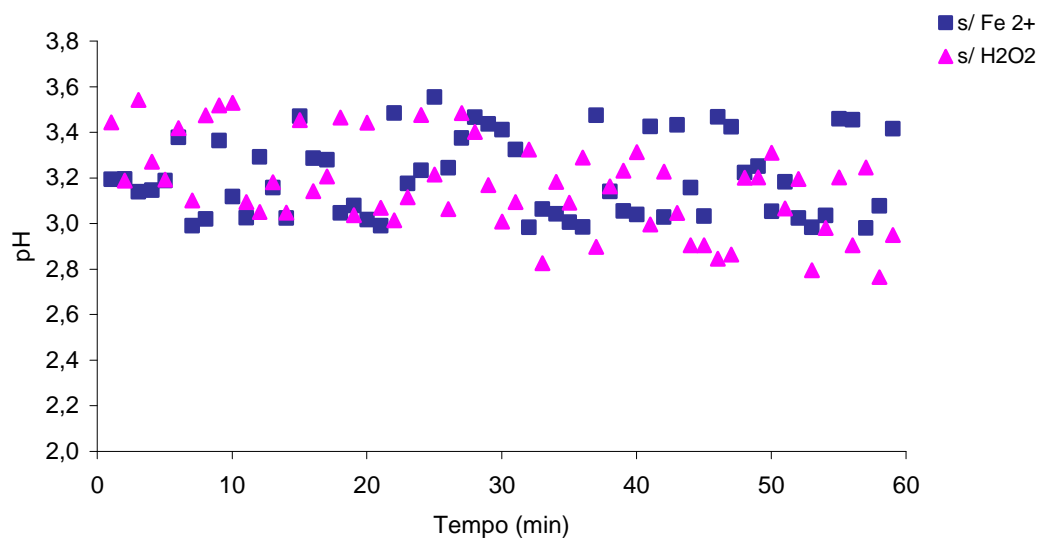


Figura D.3 – Evolução temporal do pH nos ensaios em que se avaliou a influência da presença de Ião ferroso e peróxido de hidrogénio.

### D.1.3 Influência do pH

Na Figura D.4 apresenta-se a evolução do pH, nos ensaios a diversos valores de pH inicial.

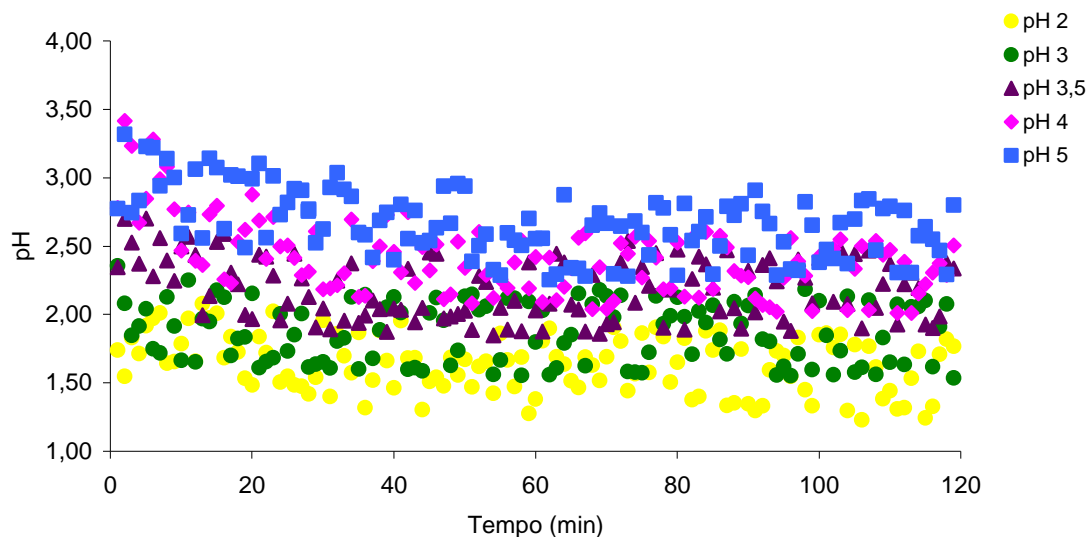


Figura D.4 – Variação do pH ao longo do processo oxidativo para diferentes valores de pH inicial.

### D.1.4 Influência do Tempo de Reacção

Na Figura D.5 pode-se observar a evolução do pH para os dois ensaios realizados.

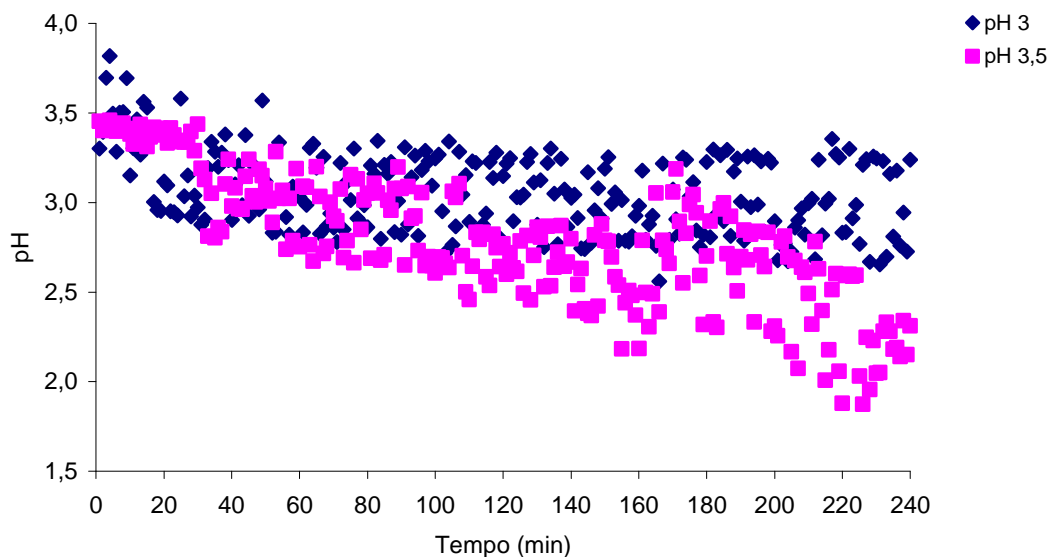


Figura D.5 – Variação do pH ao longo do tempo de reacção.



### D.1.5 Influência da Temperatura

Na Figura D.6 estão registados os valores de pH no decorrer da reacção para as diferentes temperaturas testadas.

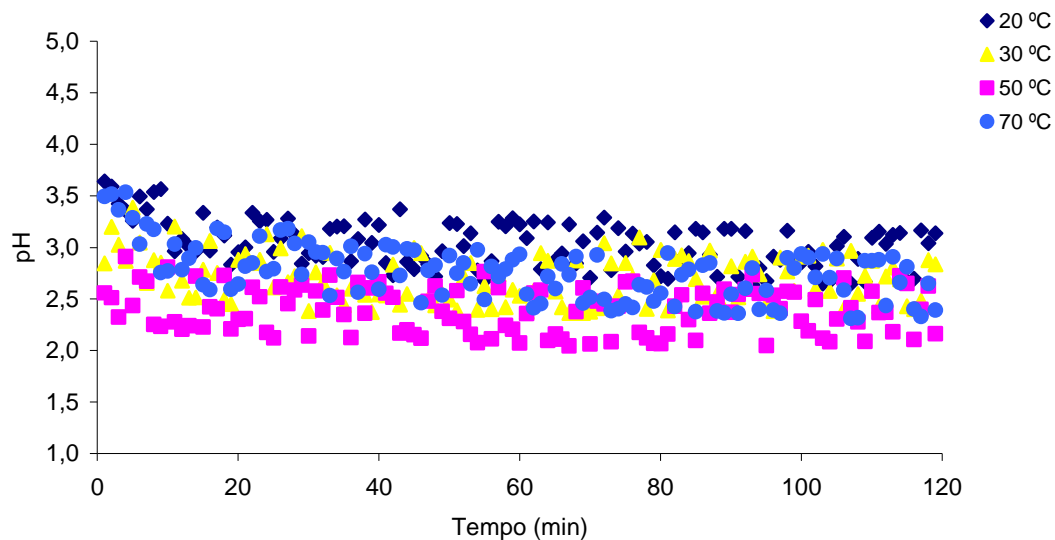


Figura D.6 – Variação do pH no processo oxidativo para diferentes temperaturas.

### D.1.6 Influência da Concentração de Ião Ferroso

Na Figura D.7 apresentam-se os valores de pH no decorrer da reacção, para diferentes concentrações de ião ferroso estudadas.

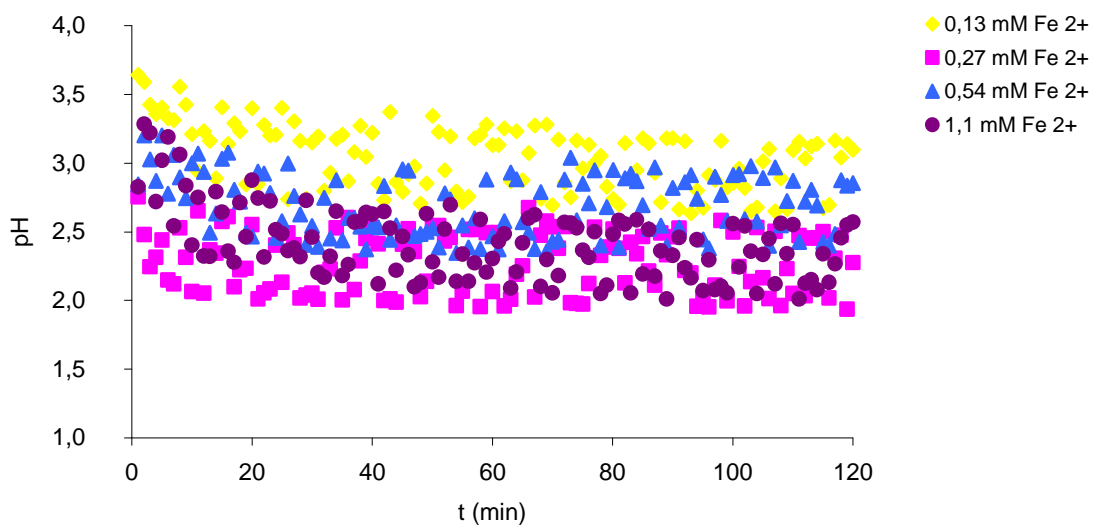


Figura D.7 – Variação do pH com o tempo de reacção durante o processo oxidativo para as diferentes concentrações de ião ferroso estudadas.

### D.1.7 Influência da Concentração de Peróxido de Hidrogénio

Na Figura D.8 encontram-se os valores de pH monitorizados em contínuo nos ensaios com diferentes concentrações de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

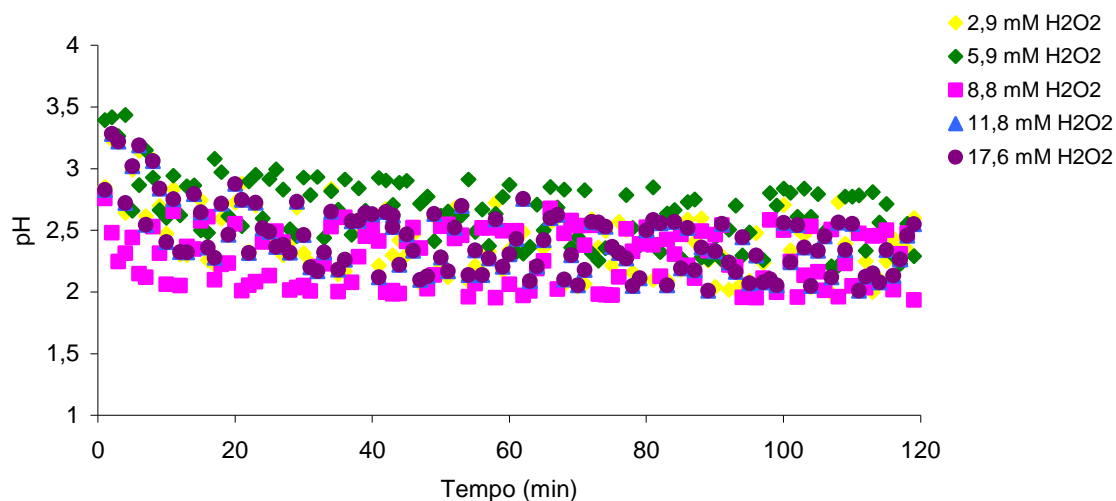


Figura D.8 – Variação do pH durante o processo oxidativo para diferentes concentrações de peróxido de hidrogénio.

### D.1.8 Plano Factorial $2^3$ com expansão

Nas Figuras D.9a e D.9b apresenta-se a evolução do pH nos diversos ensaios realizados no planeamento factorial.

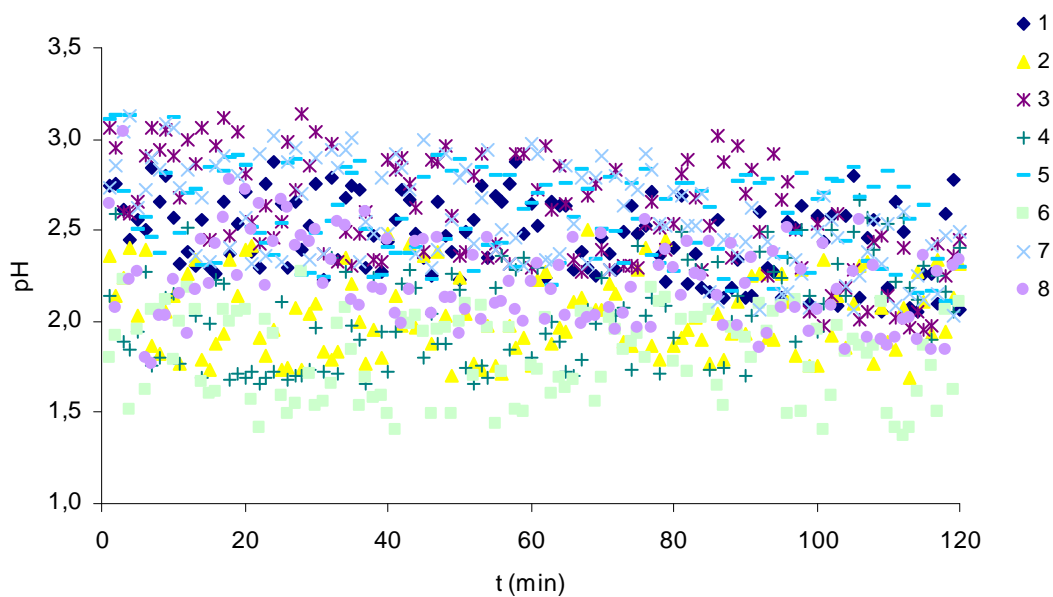


Figura D.9a – Evolução temporal do pH nos diversos ensaios do planeamento experimental.

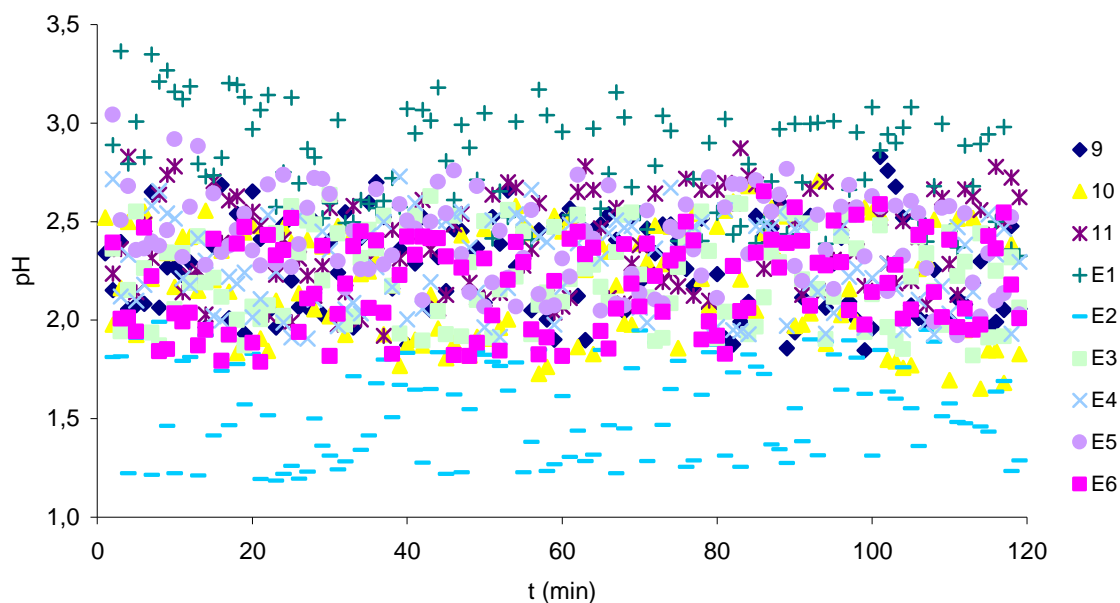


Figura D.9b – Evolução temporal do pH nos diversos ensaios do planeamento experimental (continuação).

## D.2 Oxidação Química do Efluente Têxtil

### D.2.1 Determinação do Efeito da Concentração de Ião Ferroso

Na Figura D.10 apresentam-se os resultados obtidos para o pH nos ensaios em que se testou o efeito da concentração de Ião ferroso.

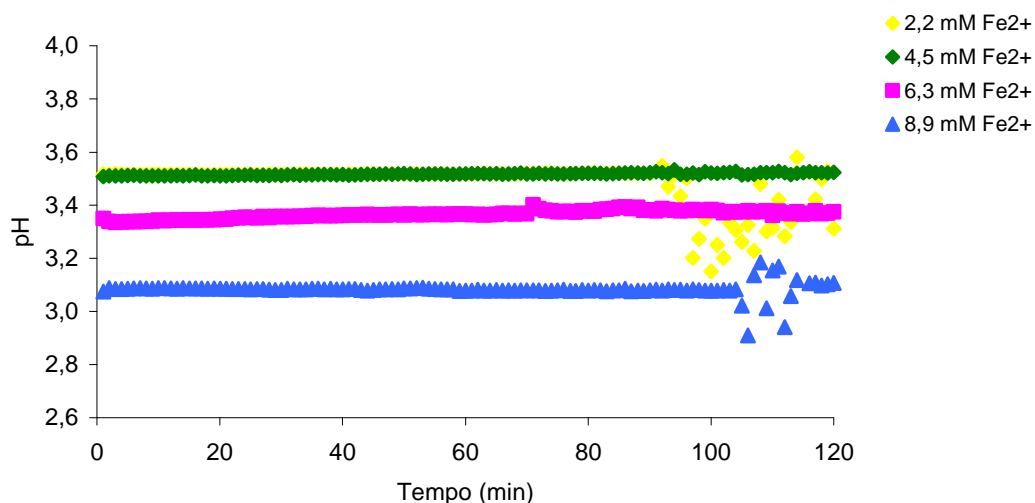


Figura D.10 – Variação do pH com o tempo de reacção para diferentes concentrações de Ião ferroso.

### D.2.2 Determinação do Efeito da Concentração de Peróxido de Hidrogénio

Na Figura D.11 encontram-se os valores de pH obtidos nos ensaios com diferentes concentrações de peróxido de hidrogénio.

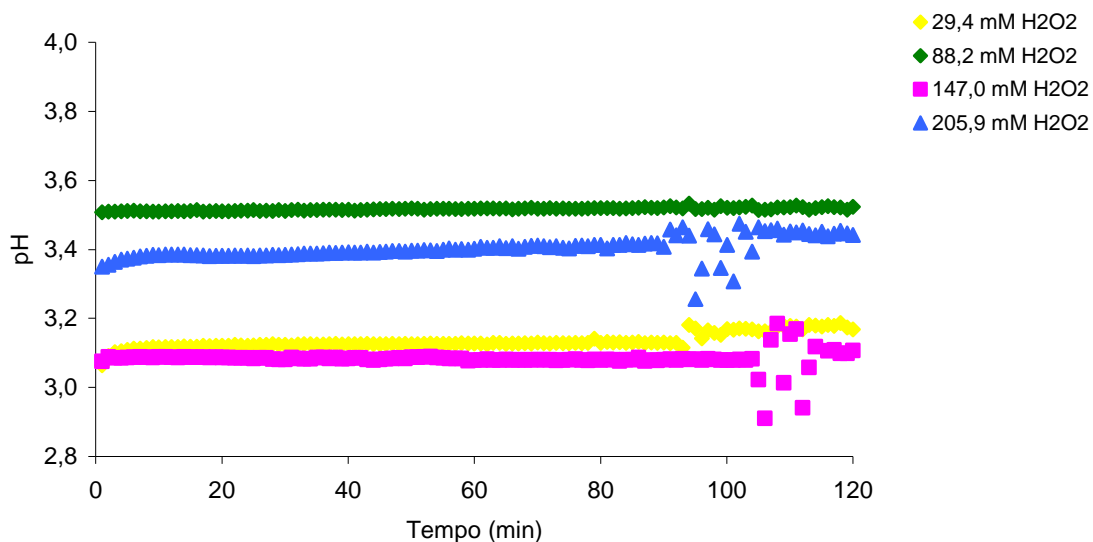


Figura D.11 – Evolução temporal do pH para as diferentes concentrações de peróxido de hidrogénio testadas.

### D.2.3 Desenho Experimental

Na Figura D.12 apresentam-se os resultados obtidos da monitorização contínua do pH nos ensaios de planeamento experimental.

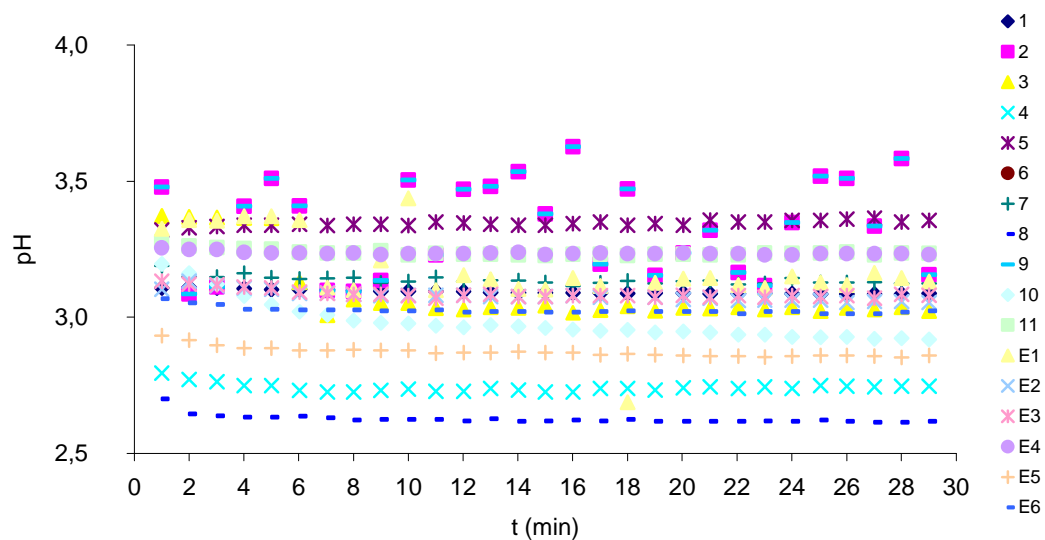


Figura D.12 – Variação do pH ao longo da reacção nos diferentes ensaios do planeamento experimental.

# Apêndice E

## E Oxidação Química do Corante com Reagente de Fenton

### E.1 Paragem da Reacção

Nas Tabelas E.1 e E.2 apresentam-se os valores obtidos nas análises realizadas em contínuo no reactor e após a adição de sulfito de sódio, nomeadamente a absorvância a 560 nm no reactor (E.1) e após a paragem da reacção (E.2), bem como os valores calculados da remoção de cor.

Tabela E.1 – Valores de absorvância e de remoção de cor no reactor.

Tempo (min)	Abs	Remoção de Cor (%)
0	1,131	0,0
2	1,021	9,7
5	0,975	13,8
10	0,913	19,3
15	0,855	24,4
20	0,801	29,2
25	0,750	33,7
30	0,703	37,8
35	0,660	41,6
40	0,622	45,0
45	0,587	48,1
50	0,556	50,8
55	0,527	53,4
60	0,501	55,7
65	0,478	57,7
70	0,457	59,6
75	0,438	61,3
80	0,420	62,9
85	0,404	64,3
90	0,389	65,6
95	0,375	66,8
100	0,362	68,0
105	0,350	69,1
110	0,338	70,1
115	0,328	71,0
120	0,318	71,9

Tabela E.2 – Valores de absorvância e respectiva remoção de cor após paragem da reacção.

Tempo (min)	2* estequiometrico		4* estequiometrico		6* estequiometrico	
	Abs	Remoção de Cor (%)	Abs	Remoção de Cor (%)	Abs	Remoção de Cor (%)
0	1,131	0,0	1,131	0,0	1,131	0,0
2	0,960	15,1	0,968	14,4	0,970	14,2
5	0,895	20,9	0,903	20,2	0,905	20,0
10	0,789	30,2	0,796	29,6	0,798	29,4
15	0,690	39,0	0,699	38,2	0,700	38,1
30	0,488	56,6	0,492	56,5	0,494	56,3
60	0,380	66,4	0,385	66,0	0,387	65,8
120	0,310	72,6	0,317	72,0	0,317	72,0

Na Figura E.1 podem-se observar os espectros da solução de corante a 100 mg/L e após 120 minutos de reacção para as três quantidades de sulfito testadas.

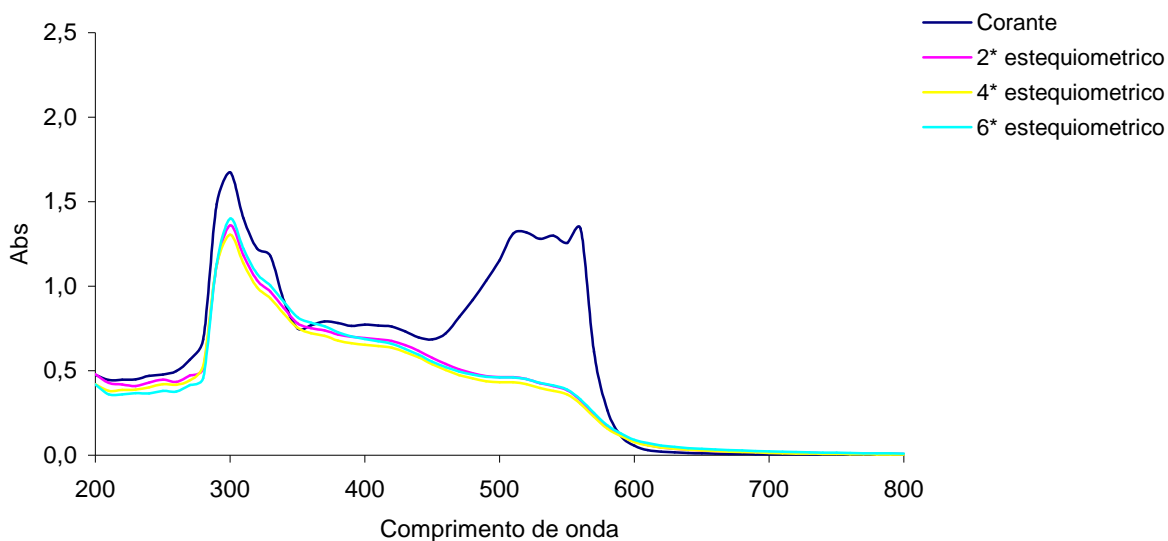


Figura E.1 – Espectro da solução de corante e das amostras para 120 minutos de oxidação química.

## E.2 Ensaio Preliminar - Efeito das Condições Operatórias na Remoção de Cor e COT

Na Tabela E.3 encontram-se os valores de absorvância e respectivas percentagens de remoção de cor durante o processo de oxidação.

Tabela E.3 – Evolução da absorvância e remoção de cor no reactor.

<b>Tempo (min)</b>	<b>Abs</b>	<b>Remoção de Cor (%)</b>
0	1,133	0,0
2	0,270	76,2
5	0,078	93,1
10	0,033	97,1
15	0,030	97,4
20	0,019	98,3
25	0,040	96,5
30	0,014	98,8
35	0,026	97,7
40	0,020	98,2
45	0,011	99,0
50	0,012	98,9
55	0,009	99,2
60	0,019	98,3

Na Tabela E.4 apresentam-se os valores de COT e respectiva remoção para as amostras retiradas aos diversos tempos de reacção.

Tabela E.4 – COT e percentagem de remoção durante a reacção.

<b>Tempo (min)</b>	<b>COT (mg C/L)</b>	<b>COT Sulfito (mg C/L)</b>	<b>COT Real (mg C/L)</b>	<b>Remoção de COT (%)</b>
0	33,46		33,46	0,0
2	33,94		32,71	2,2
5	31,84		30,61	8,5
10	29,2	1,23	27,97	16,4
15	27,88		26,65	20,4
30	23,91		22,68	32,2
45	23,41		22,18	33,7
60	22,54		21,31	36,3

Na Figura E.2 pode-se observar a comparação dos espectros do corante e após o período de oxidação química para o ensaio em que se testou a remoção de COT.



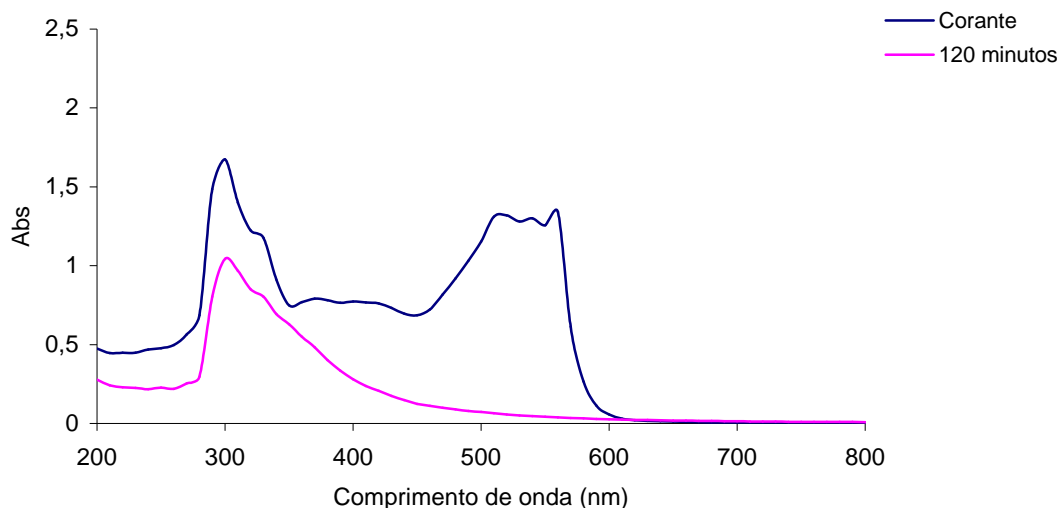


Figura E.2 – Espectro da solução de corante e da amostra após 120 minutos de reação.

### E.3 Ensaio de Avaliação da Influência da Presença do Peróxido de Hidrogénio e do Ião Ferroso

Na Tabela E.5 encontram-se os valores de absorvância e respectivas razões  $A/A_0$  ao longo da reação nos ensaios com reagente de Fenton em que se usou separadamente apenas  $H_2O_2$  ou  $Fe^{2+}$ .

Tabela E.5 – Evolução ao longo do tempo da absorvância a 560 nm e razão  $A/A_0$ .

Ensaio	Sem $Fe^{2+}$		Sem $H_2O_2$	
	Tempo (min)	Abs	Abs	$A/A_0$
	0	1,170	1,180	1,0
	2	1,162	1,183	1,0
	5	1,156	1,179	1,0
	10	1,157	1,182	1,0
	15	1,155	1,183	1,0
	20	1,157	1,182	1,0
	25	1,159	1,181	1,0
	30	1,159	1,181	1,0
	35	1,156	1,180	1,0
	40	1,155	1,184	1,0
	45	1,153	1,182	1,0
	50	1,159	1,184	1,0
	55	1,160	1,186	1,0
	60	1,158	1,183	1,0

Na Tabela E.6 apresenta-se os valores da razão COT/COT<sub>0</sub> das amostras retiradas aos diversos tempos de reacção.

Tabela E.6 – Valores de COT e respectiva razão COT/COT<sub>0</sub> durante a reacção.

Ensaio	Sem Fe <sup>2+</sup>				Sem H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	
	Tempo (min)	COT (mg C/L)	COT Sulfito (mg C/L)	COT Real (mg C/L)	COT/COT <sub>0</sub>	COT Real (mg C/L)
						COT/COT <sub>0</sub>
	0	36,98		36,98	1,0	32,36
	2	36,75		35,89	1,0	29,66
	5	36,04		35,18	1,0	29,6
	10	36,01	0,86	35,15	1,0	29,57
	15	35,4		34,54	0,9	29,38
	30	35,29		34,43	0,9	29,19
	45	35,29		34,43	0,9	28,89
	60	34,92		34,06	0,9	28,45

Nas Figuras E.3 e E.4 comparam-se os espectros do corante e da solução após o período de oxidação química, para o ensaio em que se testou a influência do peróxido de hidrogénio e do ião ferroso isoladamente, respectivamente.

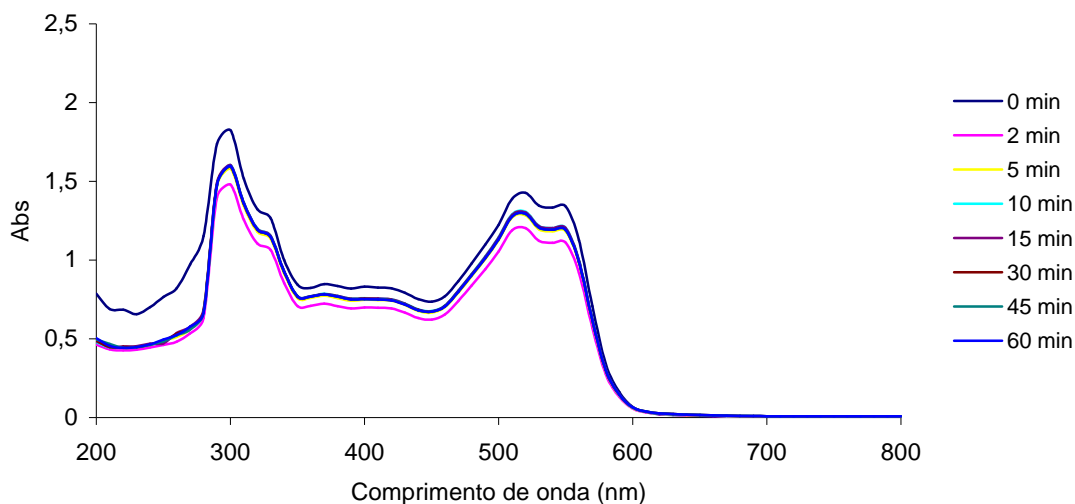


Figura E.3 – Espectro da solução de corante e das amostras no ensaio em que se utilizou só peróxido de hidrogénio.

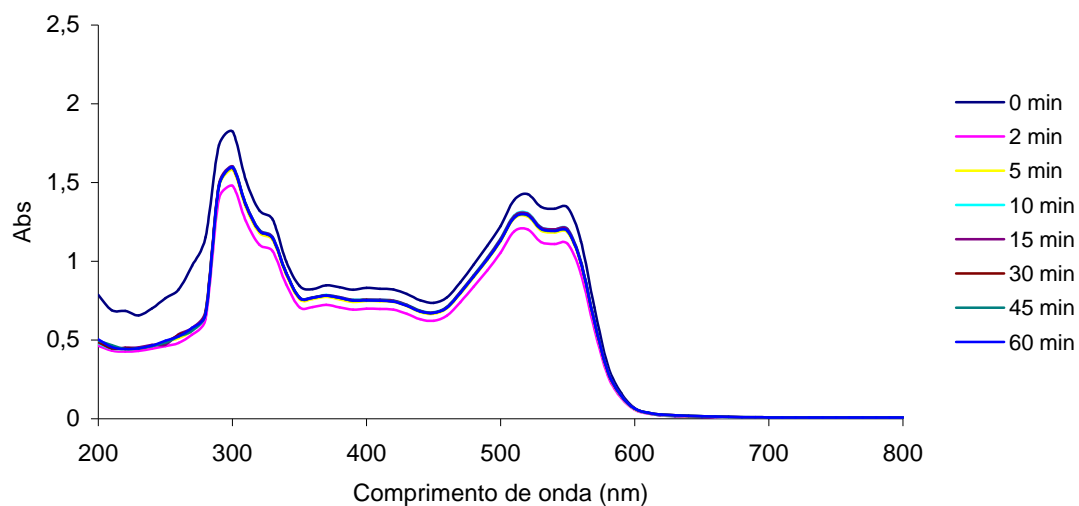


Figura E.4 – Espectro da solução de corante e das amostras no ensaio em que se utilizou só ião ferroso.

#### E.4 Influência do pH

Na Tabela E.7 apresentam-se os valores de absorvância a 560 nm e respectivas remoções de cor ao longo do tempo para os ensaios a diferentes valores de pH.

Tabela E.7 – Evolução da absorvância e remoção de cor nos ensaios a diferentes valores de pH do meio.

pH	2		3		3,5		4		5	
Tempo (min)	Abs	Remoção Cor (%)	AbsS	Remoção Cor (%)	AbsS	Remoção Cor (%)	Abs	Remoção Cor (%)	Abs	Remoção Cor (%)
0	1,175	0,0	1,175	0,0	1,175	0,0	1,175	0,0	1,175	0,0
2	0,628	46,6	0,258	78,0	0,305	74,0	0,388	67,0	0,419	64,3
5	0,539	54,1	0,088	92,5	0,170	85,5	0,208	82,3	0,301	74,4
10	0,446	62,0	0,042	96,4	0,101	91,4	0,093	92,1	0,193	83,6
15	0,372	68,3	0,026	97,8	0,053	95,4	0,064	94,6	0,141	88,0
20	0,312	73,6	0,018	98,5	0,035	97,0	0,047	96,0	0,106	91,0
25	0,251	78,6	0,013	98,9	0,047	96,0	0,039	96,7	0,084	92,9
30	0,211	82,0	0,010	99,2	0,039	96,7	0,031	97,4	0,068	94,2
35	0,157	86,6	0,009	99,2	0,015	98,7	0,026	97,8	0,057	95,2
40	0,125	89,4	0,008	99,3	0,032	97,3	0,023	98,0	0,049	95,8
45	0,097	91,7	0,007	99,4	0,011	99,1	0,022	98,1	0,044	96,3
50	0,084	92,9	0,007	99,4	0,009	99,2	0,020	98,3	0,040	96,6
55	0,066	94,4	0,007	99,4	0,009	99,2	0,019	98,4	0,036	96,9
60	0,058	95,1	0,007	99,4	0,009	99,2	0,018	98,5	0,034	97,1
65	0,052	95,6	0,007	99,4	0,008	99,3	0,016	98,6	0,032	97,3
70	0,050	95,7	0,006	99,5	0,008	99,3	0,017	98,6	0,031	97,4
75	0,047	96,0	0,006	99,5	0,007	99,4	0,016	98,6	0,030	97,5
80	0,045	96,2	0,005	99,6	0,008	99,3	0,016	98,6	0,030	97,5
85	0,044	96,3	0,005	99,6	0,007	99,4	0,015	98,7	0,029	97,5
90	0,044	96,3	0,005	99,6	0,008	99,3	0,015	98,7	0,027	97,7
95	0,042	96,4	0,005	99,6	0,006	99,5	0,014	98,8	0,027	97,7
100	0,043	96,3	0,005	99,6	0,007	99,4	0,014	98,8	0,027	97,7
105	0,042	96,4	0,005	99,6	0,006	99,5	0,014	98,8	0,026	97,8
110	0,042	96,4	0,005	99,6	0,007	99,4	0,014	98,8	0,026	97,8
115	0,042	96,4	0,005	99,6	0,007	99,4	0,014	98,8	0,026	97,8
120	0,041	96,5	0,005	99,6	0,007	99,4	0,014	98,8	0,026	97,8

Nas Tabelas E.8 a E.12 encontram-se os valores de COT e respectiva remoção para os diversos tempos de reacção, nos ensaios a diferentes valores de pH (2–5).

Tabela E.8 – Valores de COT e percentagem de remoção ao longo do tempo para pH 2.

<b>Tempo (min)</b>	<b>COT (mg C/L)</b>	<b>COT Sulfito (mg C/L)</b>	<b>COT Real (mg C/L)</b>	<b>Remoção de COT (%)</b>
0	33,25		33,25	0,0
2	33,91		33,05	0,6
5	33,68		32,82	1,3
10	33,62		32,76	1,5
15	33,56		32,70	1,7
30	33,21	0,86	32,35	2,7
45	32,01		31,15	6,3
60	28,65		27,79	16,4
90	27,53		26,67	19,8
120	25,89		25,03	24,7

Tabela E.9 – Valores de COT e percentagem de remoção ao longo do tempo para pH 3.

<b>Tempo (min)</b>	<b>COT (mg C/L)</b>	<b>COT Sulfito (mg C/L)</b>	<b>COT Real (mg C/L)</b>	<b>Remoção de COT (%)</b>
0	33,25		33,25	0,0
2	32,27		31,41	5,5
5	31,35		30,49	8,3
10	28,66		27,80	16,4
15	27,26		26,40	20,6
30	25,51	0,86	24,65	25,9
45	24,11		23,25	30,1
60	23,80		22,94	31,0
90	23,72		22,86	31,3
120	22,54		21,68	34,8

Tabela E.10 – Valores de COT e percentagem de remoção ao longo do tempo para pH 3,5.

<b>Tempo (min)</b>	<b>COT (mg C/L)</b>	<b>COT Sulfito (mg C/L)</b>	<b>COT Real (mg C/L)</b>	<b>Remoção de COT (%)</b>
0	33,25		33,25	0,0
2	32,70		31,84	4,3
5	31,63		30,77	7,5
10	28,92		28,06	15,6
15	27,05		26,19	21,2
30	26,02	0,86	25,16	24,3
45	24,55		23,69	28,8
60	23,71		22,85	31,3
90	23,67		22,81	31,4
120	21,83		20,97	36,9

Tabela E.11 – Valores de COT e percentagem de remoção ao longo do tempo para pH 4.

<b>Tempo (min)</b>	<b>COT (mg C/L)</b>	<b>COT Sulfito (mg C/L)</b>	<b>COT Real (mg C/L)</b>	<b>Remoção de COT (%)</b>
0	33,25		33,25	0,0
2	32,23		31,79	4,4
5	30,47		31,37	5,7
10	29,24		29,61	11,0
15	26,47		28,38	14,7
30	26,49	0,86	25,61	23,0
45	25,43		25,63	22,9
60	25,09		24,57	26,1
90	24,07		24,23	27,1
120	32,23		23,21	30,2

Tabela E.12 – Valores de COT e percentagem de remoção ao longo do tempo para pH 5

Tempo (min)	COT (mg C/L)	COT Sulfito (mg C/L)	COT Real (mg C/L)	Remoção de COT (%)
0	33,25		33,25	0,0
2	34,39		33,53	
5	34,24		33,38	
10	33,47		32,61	1,9
15	32,08		31,22	6,1
30	29,78	0,86	28,92	13,0
45	26,56		25,70	22,7
60	26,12		25,26	24,0
90	24,55		23,69	28,8
120	24,00		23,14	30,4

Nas Figuras E.5 a E.9 comparam-se os espectros do corante e da solução ao longo da oxidação química para os diferentes valores de pH testados.

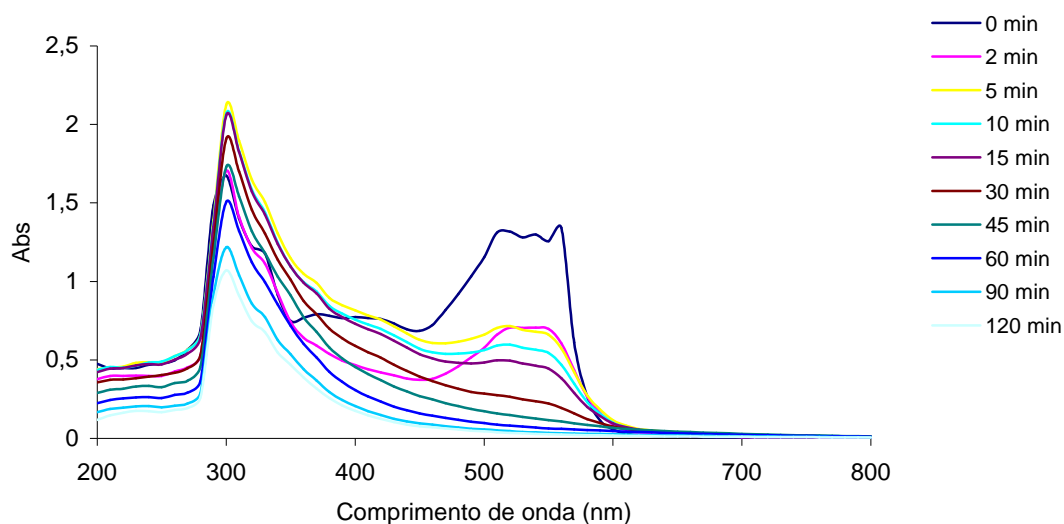


Figura E.5 – Espectros de UV/visível para diferentes tempos de reação e pH 2.

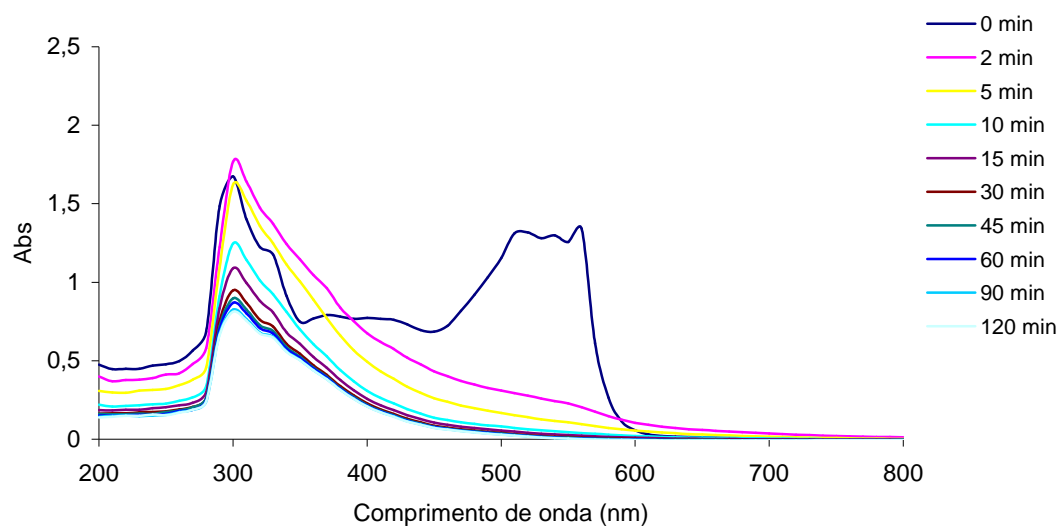


Figura E.6 – Espectros de UV/visível para diferentes tempos de reacção e pH 3.

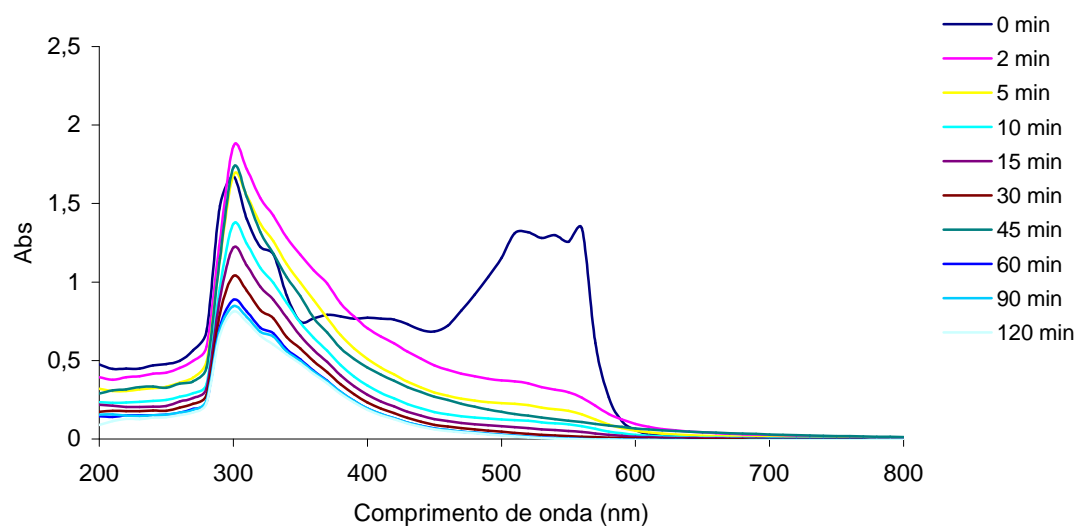


Figura E.7 – Espectros de UV/visível para diferentes tempos de reacção e pH 3,5.



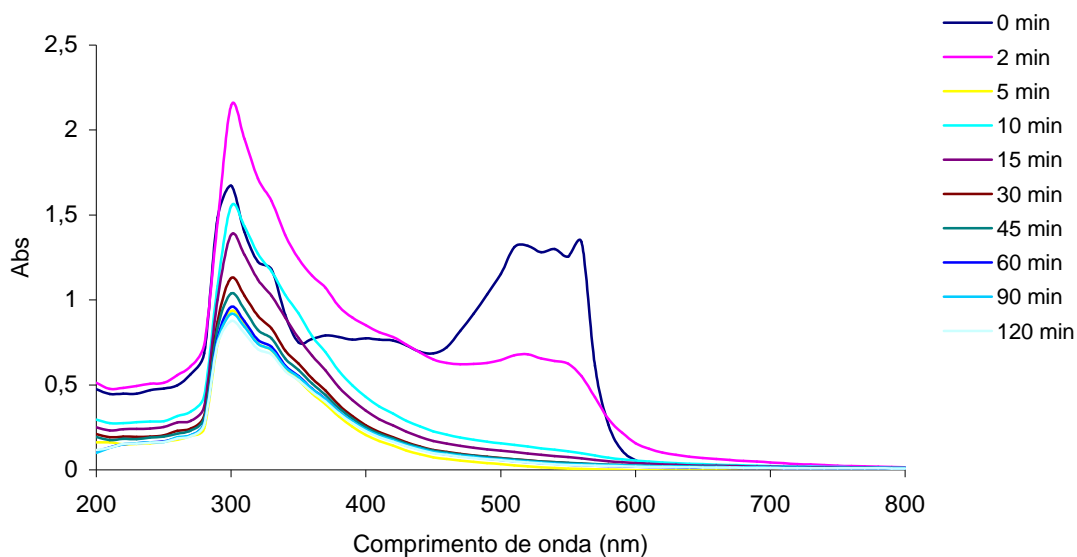


Figura E.8 – Espectros de UV/visível para diferentes tempos de reação e pH 4.

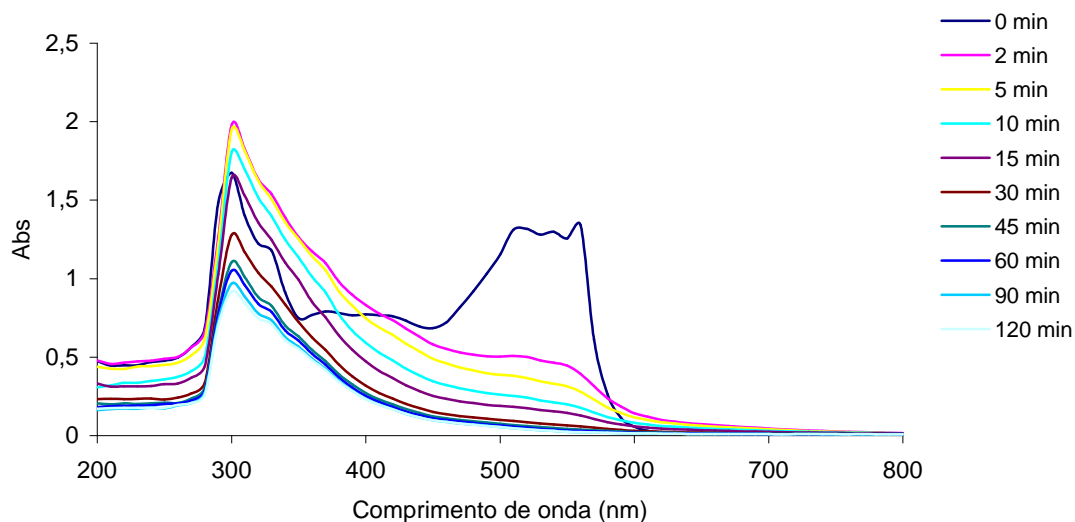


Figura E.9 – Espectros de UV/visível para diferentes tempos de reação e pH 5.

### E.5 Influência do Tempo de Reação

Na Tabela E.13 podem-se observar os resultados da absorvância e respectivas remoções de cor ao longo do período da reação (240 min) para os ensaios a pH 3 e 3,5.

Tabela E.13 – Valores obtidos da absorvância e respectiva percentagem de remoção de cor ao longo do processo oxidativo.

Ensaio		pH 3		pH 3,5	
Tempo (min)	Abs	Remoção de Cor (%)	Abs	Remoção de Cor (%)	
0	1,177	0,0	1,174	0,0	
5	0,066	94,4	0,167	85,8	
10	0,025	97,9	0,088	92,5	
15	0,020	98,3	0,058	95,1	
20	0,017	98,6	0,060	94,9	
25	0,016	98,6	0,042	96,4	
30	0,016	98,6	0,040	96,6	
35	0,016	98,6	0,043	96,3	
40	0,015	98,7	0,060	94,9	
45	0,015	98,7	0,039	96,7	
50	0,016	98,6	0,037	96,9	
55	0,015	98,7	0,031	97,4	
60	0,017	98,6	0,028	97,6	
65	0,017	98,6	0,030	97,4	
70	0,026	97,8	0,030	97,4	
75	0,015	98,7	0,032	97,3	
80	0,018	98,5	0,033	97,2	
85	0,014	98,8	0,035	97,0	
90	0,017	98,6	0,032	97,3	
95	0,015	98,7	0,031	97,4	
100	0,019	98,4	0,033	97,2	
105	0,017	98,6	0,032	97,3	
110	0,016	98,6	0,031	97,4	
115	0,018	98,5	0,034	97,1	
120	0,017	98,6	0,033	97,2	
125	0,017	98,6	0,034	97,1	
130	0,017	98,6	0,033	97,2	
135	0,017	98,6	0,031	97,4	
140	0,017	98,6	0,036	96,9	
145	0,017	98,6	0,033	97,2	
150	0,017	98,6	0,033	97,2	
155	0,017	98,6	0,033	97,2	
160	0,018	98,5	0,029	97,5	
165	0,015	98,7	0,032	97,3	
170	0,018	98,5	0,031	97,4	
175	0,017	98,6	0,030	97,4	
180	0,017	98,6	0,027	97,7	
185	0,018	98,5	0,028	97,6	
190	0,016	98,6	0,028	97,6	
195	0,014	98,8	0,031	97,4	
200	0,015	98,7	0,033	97,2	
205	0,016	98,6	0,030	97,4	
210	0,018	98,5	0,030	97,4	
215	0,017	98,6	0,026	97,8	
220	0,019	98,4	0,029	97,5	
225	0,018	98,5	0,029	97,5	
230	0,019	98,4	0,029	97,5	
235	0,019	98,4	0,028	97,6	
240	0,019	98,4	0,027	97,7	

Nas Tabelas E.14 e E.15 apresentam-se os valores de COT e respectiva remoção, nas amostras retiradas ao longo do tempo de reacção, para os ensaios a pH 3 e 3,5 respectivamente.

Tabela E.14 – Valores de COT e respectivas percentagens de remoção durante a oxidação a pH 3.

<b>Tempo (min)</b>	<b>COT (mg C/L)</b>	<b>COT Sulfito (mg C/L)</b>	<b>COT Real (mg C/L)</b>	<b>Remoção de COT (%)</b>
0	30,65		30,65	0,0
5	27,52		26,66	13,0
10	24,39		23,53	23,2
15	23,82		22,96	25,1
30	22,40		21,54	29,7
45	21,22	0,86	20,36	33,6
60	20,81		19,95	34,9
120	20,61		19,75	35,6
180	20,37		19,51	36,4
240	19,97		19,11	37,7

Tabela E.15 – Valores de COT e percentagem de remoção ao longo do tempo de reacção a pH 3,5.

<b>Tempo (min)</b>	<b>COT (mg C/L)</b>	<b>COT Sulfito (mg C/L)</b>	<b>COT Real (mg C/L)</b>	<b>Remoção de COT (%)</b>
0	31,07		31,07	0,0
5	28,48		27,62	11,1
10	26,11		25,25	18,7
15	25,31		24,45	21,3
30	24,83		23,97	22,9
45	24,25	0,86	23,39	24,7
60	21,69		20,83	33,0
120	20,20		19,34	37,8
180	18,71		17,85	42,6
240	18,21		17,35	44,2

Nas Figuras E.10 e E.11 apresentam-se os espectros do corante e das amostras retiradas ao longo do tempo de reacção para pH 3 e 3,5, respectivamente.

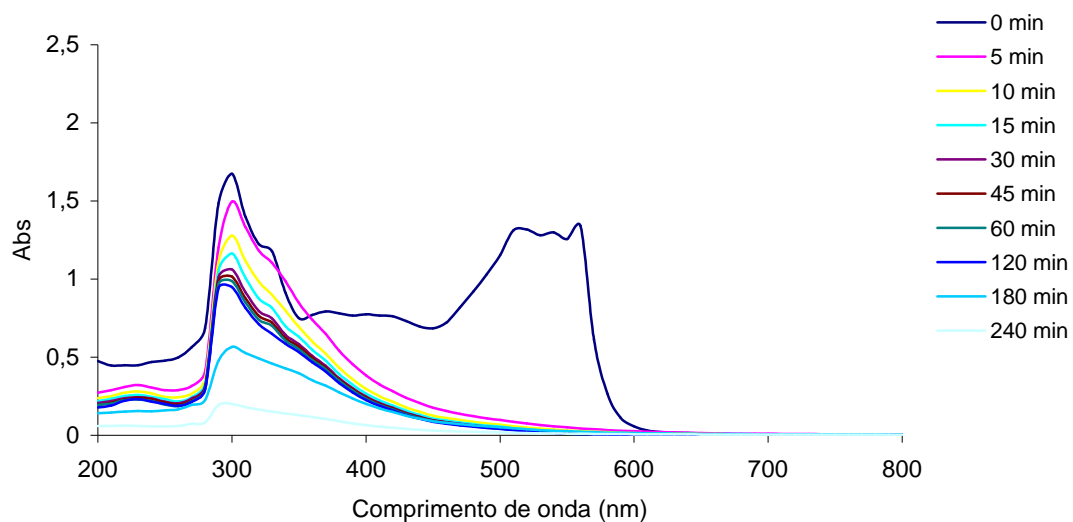


Figura E.10 – Espectros de UV/visível ao longo da reação a pH 3.

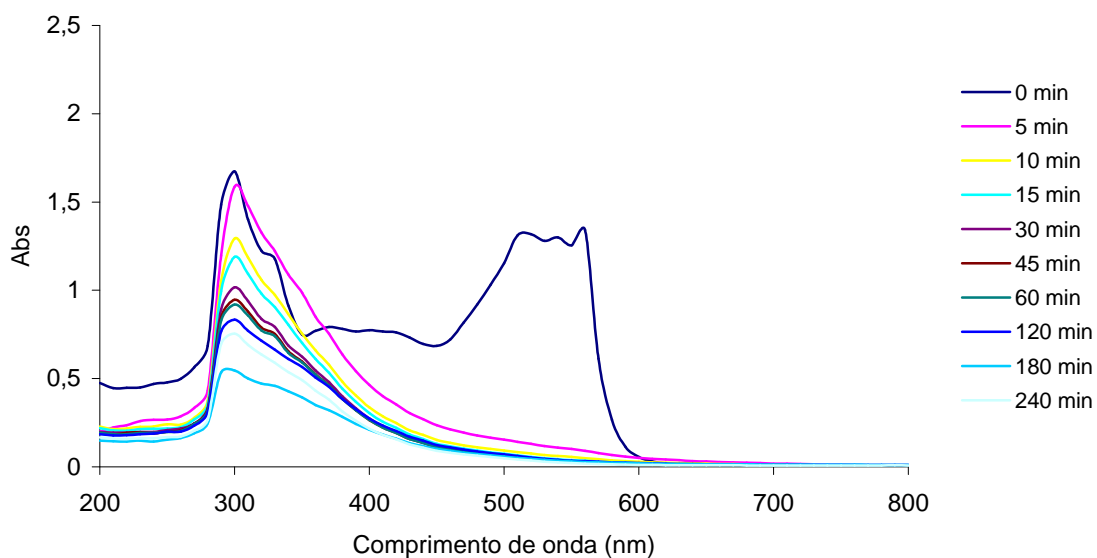


Figura E.11 – Espectros de UV/visível ao longo da reação a pH 3,5.

## E.6 Influência da Temperatura

Na Tabela E.16 podem observar-se os valores de absorvância e respectivas remoções de cor obtidas durante a reação com reagente de Fenton a diferentes temperaturas.

Tabela E.16 – Valores da absorvância e respectivas percentagens de remoção da cor no processo oxidativo a diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)		20		30		50		70	
Tempo (min)	Abs	Remoção Cor (%)	Abs	Remoção Cor (%)	Abs	Remoção Cor (%)	Abs	Remoção Cor (%)	
0	1,155	0,0	1,175	0,0	1,175	0,0	1,155	0,0	
2	0,340	70,6	0,305	74,0	0,181	84,6	0,076	93,4	
5	0,183	84,2	0,170	85,5	0,093	92,1	0,068	94,1	
10	0,075	93,5	0,101	91,4	0,038	96,8	0,024	97,9	
15	0,046	96,0	0,053	95,5	0,024	98,0	0,010	99,1	
20	0,030	97,4	0,035	97,0	0,016	98,6	0,010	99,1	
25	0,023	98,0	0,047	96,0	0,010	99,2	0,013	98,9	
30	0,021	98,2	0,039	96,7	0,012	99,0	0,012	99,0	
35	0,014	98,8	0,015	98,7	0,009	99,2	0,017	98,5	
40	0,013	98,9	0,032	97,3	0,008	99,3	0,015	98,7	
45	0,011	99,0	0,011	99,1	0,007	99,4	0,015	98,7	
50	0,009	99,2	0,009	99,2	0,008	99,3	0,020	98,3	
55	0,022	98,1	0,009	99,2	0,046	96,1	0,023	98,0	
60	0,009	99,2	0,009	99,2	0,006	99,5	0,033	97,1	
65	0,008	99,3	0,008	99,3	0,006	99,5	0,032	97,2	
70	0,008	99,3	0,008	99,3	0,006	99,5	0,032	97,2	
75	0,009	99,2	0,007	99,4	0,007	99,4	0,032	97,2	
80	0,009	99,2	0,008	99,3	0,007	99,4	0,034	97,1	
85	0,009	99,2	0,007	99,4	0,006	99,5	0,034	97,1	
90	0,008	99,3	0,008	99,3	0,006	99,5	0,037	96,8	
95	0,008	99,3	0,006	99,5	0,007	99,4	0,035	97,0	
100	0,008	99,3	0,007	99,4	0,007	99,4	0,035	97,0	
105	0,009	99,2	0,006	99,5	0,008	99,3	0,034	97,1	
110	0,008	99,3	0,007	99,4	0,007	99,4	0,035	97,0	
115	0,008	99,3	0,007	99,4	0,006	99,5	0,033	97,1	
120	0,010	99,1	0,007	99,4	0,006	99,5	0,036	96,9	

Nas Tabelas E.17 a E.20 apresentam-se os valores de COT e respectiva remoção para diferentes tempos de reacção, nos ensaios realizados a diferentes temperaturas.

Tabela E.17 – Valores de COT e percentagem de remoção para o ensaio a 20 °C.

<b>Tempo (min)</b>	<b>COT (mg C/L)</b>	<b>COT Sulfito (mg C/L)</b>	<b>COT Real (mg C/L)</b>	<b>Remoção de COT (%)</b>
0	30,94		30,94	0,0
2	30,80		29,94	3,2
5	29,87		29,01	6,3
10	27,70		26,84	13,3
15	26,84		25,98	16,0
30	25,05	0,86	24,19	21,8
45	24,06		23,20	25,0
60	23,03		22,17	28,4
90	22,93		22,07	28,7
120	21,80		20,97	32,3

Tabela E.18 – Valores de COT e percentagem de remoção para o ensaio a 30 °C.

<b>Tempo (min)</b>	<b>COT (mg C/L)</b>	<b>COT Sulfito (mg C/L)</b>	<b>COT Real (mg C/L)</b>	<b>Remoção COT (%)</b>
0	33,25		33,25	0,0
2	32,70		31,84	4,3
5	31,63		30,77	7,5
10	28,92		28,06	15,6
15	27,05		26,19	21,2
30	26,02	0,86	25,16	24,3
45	24,55		23,69	28,8
60	23,71		22,85	31,3
90	23,67		22,81	31,4
120	21,83		20,97	36,9

Tabela E.19 – Valores de COT e respectiva percentagem de remoção para o ensaio a 50 °C.

<b>Tempo (min)</b>	<b>COT (mg C/L)</b>	<b>COT Sulfito (mg C/L)</b>	<b>COT Real (mg C/L)</b>	<b>Remoção COT (%)</b>
0	33,25		33,25	0,0
2	31,82		30,96	6,9
5	29,08		28,22	15,1
10	26,47		25,61	23,0
15	24,95		24,09	27,6
30	23,11	0,86	22,25	33,1
45	21,49		20,63	38,0
60	21,48		20,62	38,0
90	21,39		20,53	38,3
120	20,85		19,99	39,9

Tabela E. 20 – Valores de COT e percentagem de remoção para o ensaio a 70 °C.

<b>Tempo (min)</b>	<b>COT (mg C/L)</b>	<b>COT Sulfito (mg C/L)</b>	<b>COT Real (mg C/L)</b>	<b>Remoção COT (%)</b>
0	33,25		30,94	0,0
2	29,58		28,72	7,2
5	25,67		24,81	19,8
10	22,62		21,76	29,7
15	19,93		19,07	38,4
30	18,91	0,86	18,05	41,7
45	17,62		16,76	45,8
60	17,32		16,46	46,8
90	16,77		15,91	48,6
120	16,65		15,79	49,0

Nas Figuras E.12 a E.15 apresentam-se os espectros do corante e das amostras retiradas ao longo do tempo de reacção para as temperaturas de 20, 30, 50 e 70 °C, respectivamente.

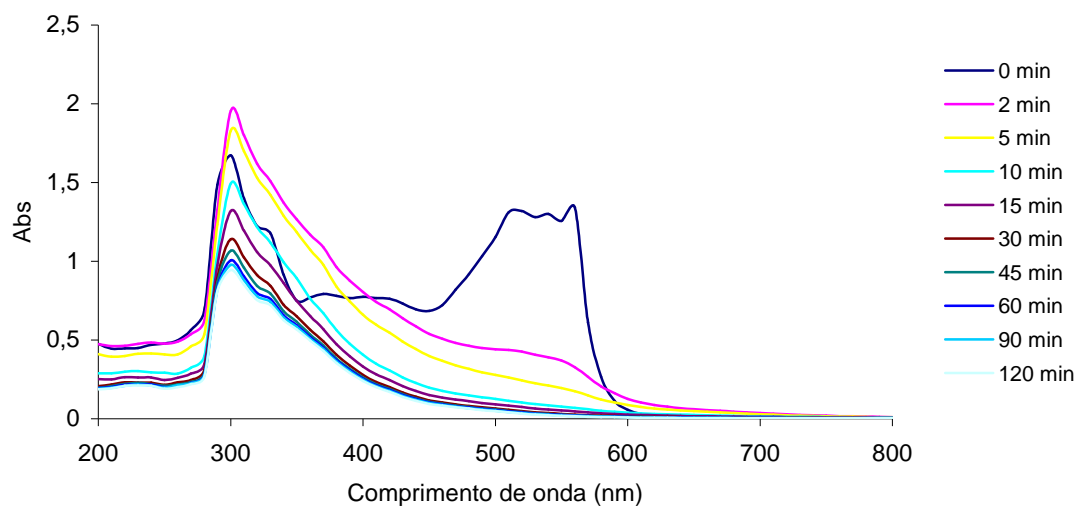


Figura E.12 – Espectros de UV/visível ao longo da reacção para a temperatura de 20 °C.

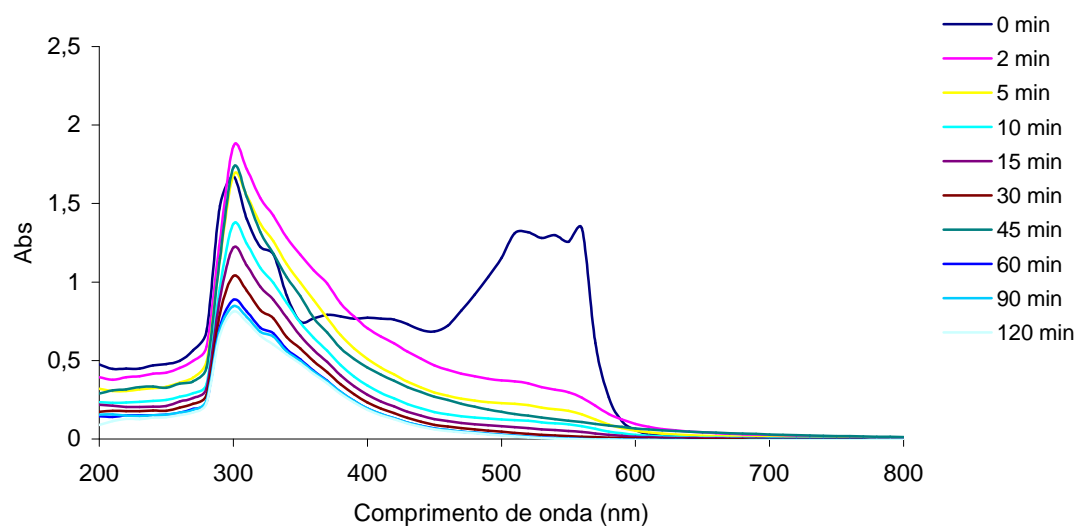


Figura E.13 – Espectros de UV/visível ao longo da reacção para a temperatura de 30 °C.



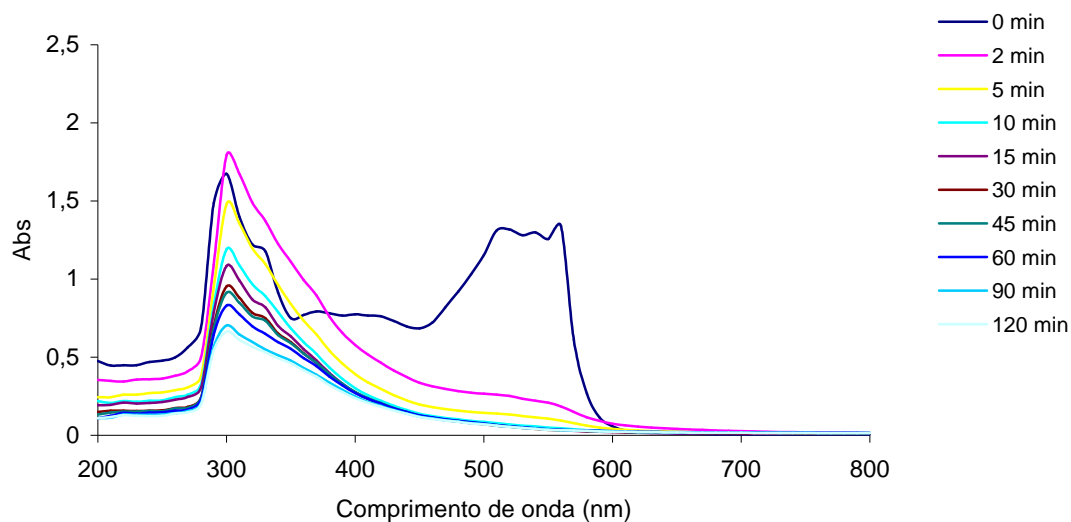


Figura E.14 – Espectros de UV/visível ao longo da reação para a temperatura de 50 °C.

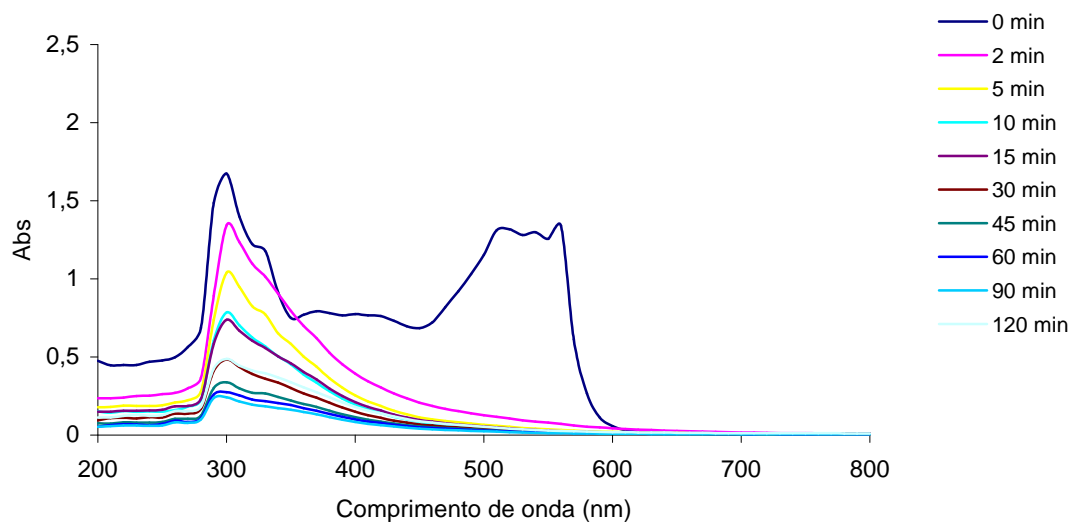


Figura E.15 – Espectros de UV/visível ao longo da reação para a temperatura de 70 °C.

## E.7 Influência da Concentração de Ião Ferroso

Nas Tabelas E.21 a E.24 encontram-se os valores de COT e respectivas remoções para os ensaios realizados com diferentes concentrações de Ião Ferroso.

Tabela E.21 – Valores de COT e percentagem de remoção ao longo da reacção para a concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  de 0,13 mM.

<b>Tempo (min)</b>	<b>COT (mg C/L)</b>	<b>COT Sulfito (mg C/L)</b>	<b>COT Real (mg C/L)</b>	<b>Remoção de COT (%)</b>
0	30,23		30,23	0,0
2	29,81		28,95	4,2
5	28,37		27,51	9,0
10	26,43		25,57	15,4
15	26,38	0,86	25,52	15,6
30	25,39		24,53	18,9
45	24,58		23,72	21,5
60	23,08		22,22	26,5
90	22,37		21,51	28,9
120	22,15		21,29	29,6

Tabela E.22 – Valores de COT e respectiva percentagem de remoção para a concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  de 0,27 mM.

<b>Tempo (min)</b>	<b>COT (mg C/L)</b>	<b>COT Sulfito (mg C/L)</b>	<b>COT Real (mg C/L)</b>	<b>Remoção de COT (%)</b>
0	33,25		33,25	0,0
2	32,70		31,84	4,3
5	31,63		30,77	7,5
10	28,92		28,06	15,6
15	27,05	0,86	26,20	21,2
30	26,02		25,16	24,3
45	24,55		23,69	28,8
60	23,71		22,85	31,3
90	23,67		22,81	31,4
120	21,83		20,97	36,9

Tabela E.23 – Valores de COT e respectiva percentagem de remoção para a concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  de 0,54 mM.

<b>Tempo (min)</b>	<b>COT (mg C/L)</b>	<b>COT Sulfito (mg C/L)</b>	<b>COT Real (mg C/L)</b>	<b>Remoção de COT (%)</b>
0	30,23		30,23	0,0
2	29,58		28,72	5,0
5	29,11		28,25	6,6
10	26,58		25,72	14,9
15	25,17	0,86	24,31	19,6
30	23,55		22,69	25,0
45	22,74		21,88	27,6
60	22,61		21,75	28,1
90	21,70		20,84	31,1
120	21,19		20,33	32,8

Tabela E.24 – Valores de COT e respectiva percentagem de remoção para a concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  de 1,1 mM.

<b>Tempo (min)</b>	<b>COT (mg C/L)</b>	<b>COT Sulfito (mg C/L)</b>	<b>COT Real (mg C/L)</b>	<b>Remoção de COT (%)</b>
0	30,23		30,23	0,0
2	27,24		26,38	12,8
5	25,88		25,02	17,2
10	24,87		24,01	20,6
15	24,32	0,86	23,46	22,4
30	23,82		22,96	24,1
45	23,48		22,62	25,2
60	23,13		22,27	26,3
90	22,94		22,08	27,0
120	22,88		22,02	27,2

Na Tabela E.25 apresentam-se os valores de absorvância e respectivas remoções de cor para as diferentes concentrações de  $\text{Fe}^{2+}$ .

Tabela E.25 – Valores da absorvância e remoções de cor na oxidação com reagente de Fenton para diferentes concentrações de  $\text{Fe}^{2+}$ .

[ $\text{Fe}^{2+}$ ] (mM)	0,13		0,27		0,54		1,1	
	Tempo (min)	Abs	Remoção Cor (%)	Abs	Remoção Cor (%)	Abs	Remoção Cor (%)	Abs
	0	1,174	0,0	1,175	0,0	1,174	0,0	1,174
	2	0,582	50,4	0,305	74,0	0,734	37,5	0,722
	5	0,271	76,9	0,170	85,5	0,585	50,2	0,687
	10	0,108	90,8	0,101	91,4	0,525	55,3	0,641
	15	0,073	93,8	0,053	95,5	0,419	64,3	0,573
	20	0,059	95,0	0,035	97,0	0,336	71,4	0,520
	25	0,043	96,3	0,047	96,0	0,310	73,6	0,493
	30	0,041	96,5	0,039	96,7	0,289	75,4	0,495
	35	0,036	96,9	0,015	98,7	0,255	78,3	0,462
	40	0,033	97,2	0,032	97,3	0,246	79,1	0,456
	45	0,033	97,2	0,011	99,1	0,235	80,0	0,446
	50	0,057	95,1	0,009	99,2	0,213	81,9	0,437
	55	0,031	97,4	0,009	99,2	0,206	82,5	0,421
	60	0,024	98,0	0,009	99,2	0,197	83,2	0,419
	65	0,027	97,7	0,008	99,3	0,185	84,2	0,405
	70	0,029	97,5	0,008	99,3	0,179	84,8	0,409
	75	0,028	97,6	0,007	99,4	0,175	85,1	0,397
	80	0,041	96,5	0,008	99,3	0,176	85,0	0,396
	85	0,040	96,6	0,007	99,4	0,172	85,4	0,396
	90	0,030	97,4	0,008	99,3	0,170	85,5	0,394
	95	0,031	97,4	0,006	99,5	0,175	85,1	0,421
	100	0,040	96,6	0,007	99,4	0,181	84,6	0,387
	105	0,053	95,5	0,006	99,5	0,182	84,5	0,386
	110	0,027	97,7	0,007	99,4	0,172	85,4	0,387
	115	0,025	97,9	0,007	99,4	0,168	85,7	0,387
	120	0,028	97,6	0,007	99,4	0,165	86,0	0,385

Nas Figuras E.16 a E.19 encontram-se os espectros de UV/vísivel referentes ao corante e às amostras retiradas ao longo do tempo para as diversas concentrações de ferro estudadas.

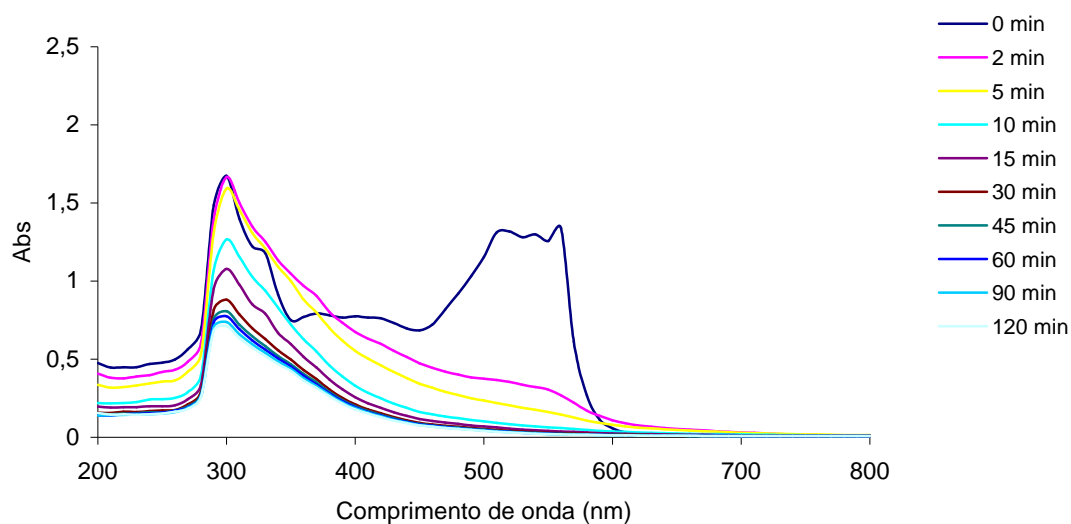


Figura E.16 – Espectros de UV/visível ao longo da reacção para a concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  de 0,13 mM.

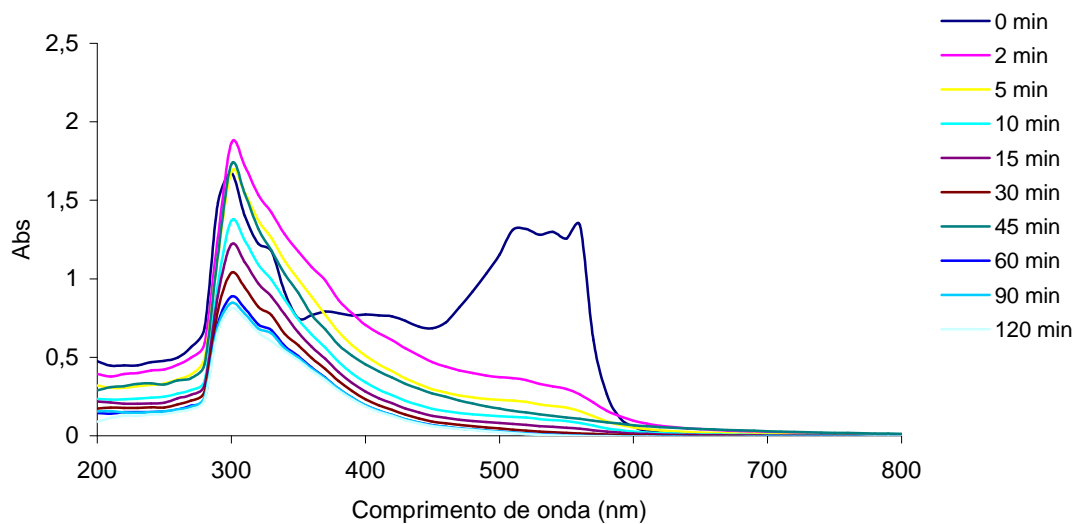


Figura E.17 – Espectros de UV/visível ao longo da reacção para a concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  de 0,27 mM.

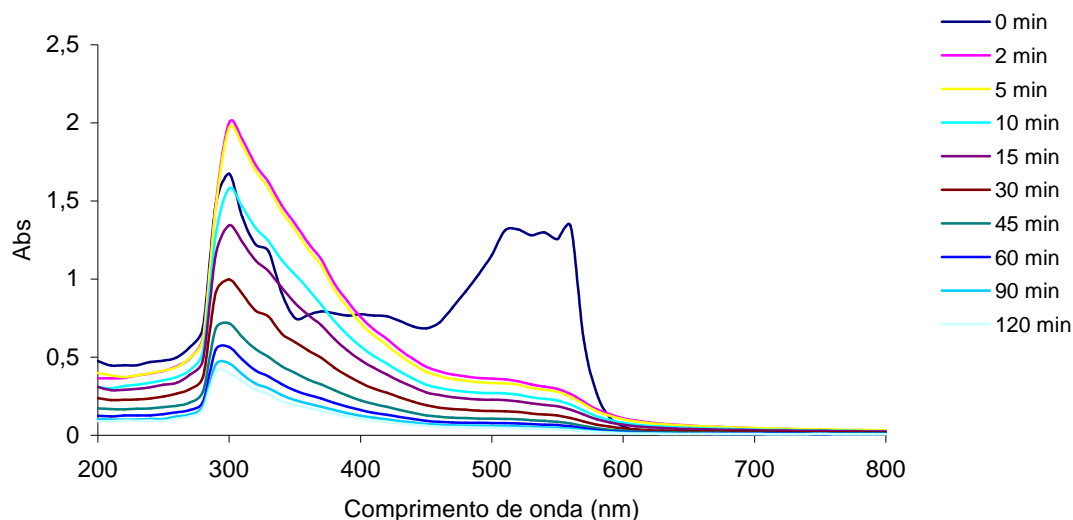


Figura E.18 – Espectros de UV/visível ao longo da reação para a concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  de 0,54 mM.

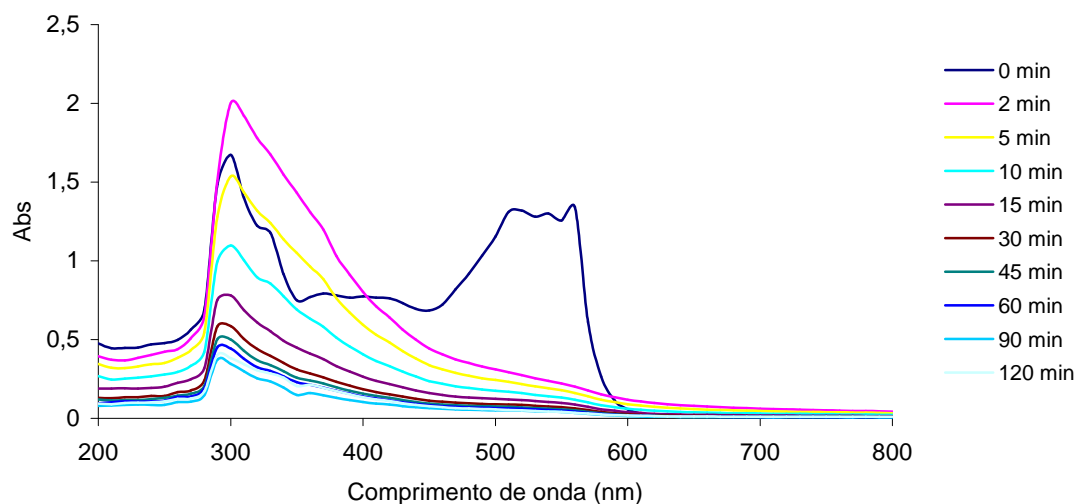


Figura E.19 – Espectros de UV/visível ao longo da reação para a concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  de 1,1 mM.

## E.8 Influência da Concentração de Peróxido de Hidrogénio

Na Tabela E.26 apresentam-se os valores da absorvância e respectivas remoções de cor para os ensaios realizados com diferentes concentrações de peróxido de hidrogénio.

Tabela E.26 – Valores da absorvância e remoções de cor na oxidação com reagente de Fenton para diferentes concentrações de peróxido de hidrogénio.

[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (mM)	2,9		5,9		8,8		11,8		17,6	
Tempo (min)	Abs	Remoção Cor (%)	Abs	Remoção Cor (%)	Abs	Remoção Cor (%)	Abs	Remoção Cor (%)	Abs	Remoção Cor (%)
0	1,181	0,0	1,174	0,0	1,175	0,0	1,150	0,0	1,181	0,0
2	0,650	45,0	0,264	77,5	0,305	74,0	0,488	57,6	0,529	55,2
5	0,419	64,5	0,179	84,8	0,170	85,5	0,296	74,3	0,351	70,3
10	0,251	78,8	0,041	96,5	0,101	91,4	0,185	83,9	0,209	82,3
15	0,158	86,6	0,028	97,6	0,053	95,5	0,098	91,5	0,122	89,7
20	0,109	90,8	0,020	98,3	0,035	97,0	0,051	95,6	0,076	93,6
25	0,087	92,6	0,018	98,5	0,047	96,0	0,062	94,6	0,078	93,4
30	0,091	92,3	0,017	98,6	0,039	96,7	0,015	98,7	0,061	94,8
35	0,107	90,9	0,016	98,6	0,015	98,7	0,029	97,5	0,053	95,5
40	0,102	91,4	0,021	98,2	0,032	97,3	0,016	98,6	0,030	97,5
45	0,091	92,3	0,017	98,6	0,011	99,1	0,018	98,4	0,022	98,1
50	0,089	92,5	0,017	98,6	0,009	99,2	0,014	98,8	0,027	97,7
55	0,087	92,6	0,016	98,6	0,009	99,2	0,012	99,0	0,019	98,4
60	0,088	92,6	0,017	98,6	0,009	99,2	0,016	98,6	0,016	98,7
65	0,086	92,7	0,016	98,6	0,008	99,3	0,008	99,3	0,016	98,7
70	0,085	92,8	0,017	98,6	0,008	99,3	0,015	98,7	0,015	98,7
75	0,084	92,9	0,017	98,6	0,007	99,4	0,019	98,4	0,015	98,7
80	0,083	93,0	0,018	98,5	0,008	99,3	0,013	98,9	0,014	98,8
85	0,082	93,1	0,019	98,4	0,007	99,4	0,010	99,1	0,013	98,9
90	0,083	93,0	0,020	98,3	0,008	99,3	0,010	99,1	0,012	99,0
95	0,087	92,6	0,016	98,6	0,006	99,5	0,020	98,3	0,019	98,4
100	0,080	93,2	0,021	98,2	0,007	99,4	0,010	99,1	0,012	99,0
105	0,081	93,1	0,021	98,2	0,006	99,5	0,010	99,1	0,012	99,0
110	0,081	93,1	0,022	98,1	0,007	99,4	0,008	99,3	0,007	99,4
115	0,076	93,6	0,023	98,0	0,007	99,4	0,010	99,1	0,010	99,2
120	0,081	93,1	0,024	98,0	0,007	99,4	0,010	99,1	0,010	99,2

Nas Tabelas E.27 a E.31 apresentam-se os valores obtidos de COT e respectiva remoção para as diferentes concentrações de peróxido de hidrogénio testadas.

Tabela E.27 – Valores de COT e respectiva percentagem de remoção ao longo da reacção para a concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de 2,9 mM.

<b>Tempo (min)</b>	<b>COT (mg C/L)</b>	<b>COT Sulfito (mg C/L)</b>	<b>COT Real (mg C/L)</b>	<b>Remoção de COT (%)</b>
0	30,85		30,85	0,0
2	33,46		32,68	
5	32,59		31,81	
10	31,31		30,53	1,0
15	29,22		28,44	7,8
30	27,16	0,78	26,38	14,5
45	26,37		25,59	17,1
60	25,23		24,45	20,8
90	24,98		24,20	21,6
120	24,15		23,37	24,3

Tabela E.28 – Valores obtidos de COT e respectiva percentagem de remoção para a concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de 5,9 mM.

<b>Tempo (min)</b>	<b>COT (mg C/L)</b>	<b>COT Sulfito (mg C/L)</b>	<b>COT Real (mg C/L)</b>	<b>Remoção de COT (%)</b>
0	30,23		30,23	0,0
2	28,94		27,61	8,7
5	26,91		25,58	15,4
10	24,41		23,08	23,7
15	24,24		22,91	24,2
30	22,33	1,33	21,00	30,5
45	21,37		20,04	33,7
60	21,12		19,79	34,5
90	20,82		19,49	35,5
120	20,34		19,01	37,1



Tabela E.29 – Valores obtidos de COT e respectiva percentagem de remoção para a concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de 8,8 mM.

<b>Tempo (min)</b>	<b>COT (mg C/L)</b>	<b>COT Sulfito (mg C/L)</b>	<b>COT Real (mg C/L)</b>	<b>Remoção de COT (%)</b>
0	33,25		33,25	0,0
2	32,70		31,84	4,3
5	31,63		30,77	7,5
10	28,92		28,06	15,6
15	27,05		26,19	21,2
30	26,02	0,86	25,16	24,3
45	24,55		23,69	28,9
60	23,71		22,85	31,3
90	23,67		22,81	31,4
120	21,83		20,97	36,9

Tabela E.30 – Valores obtidos de COT e respectiva percentagem de remoção para a concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de 11,8 mM.

<b>Tempo (min)</b>	<b>COT (mg C/L)</b>	<b>COT Sulfito (mg C/L)</b>	<b>COT Real (mg C/L)</b>	<b>Remoção de COT (%)</b>
0	28,90		28,90	0,0
2	31,13		29,56	
5	29,47		27,90	3,5
10	26,27		24,70	14,5
15	25,14		23,57	18,5
30	23,08	1,57	21,51	25,6
45	22,54		20,97	27,4
60	21,62		20,05	30,6
90	21,25		19,68	31,9
120	20,20		18,63	35,5

Tabela E.31 – Valores obtidos de COT e respectiva percentagem de remoção para a concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de 17,6 mM.

Tempo (min)	COT (mg C/L)	COT Sulfito (mg C/L)	COT Real (mg C/L)	Remoção de COT (%)
0	30,85		30,85	0,0
2	29,58		28,42	7,9
5	29,06		27,90	9,6
10	28,77		27,61	10,5
15	25,72		24,56	20,4
30	25,13	1,16	23,97	22,3
45	23,7		22,54	26,9
60	21,41		20,25	34,4
90	20,94		19,78	35,9
120	20,61		19,45	37,0

Nas Figuras E.20 a E.24 apresentam-se os espectros do corante e das amostras retiradas ao longo do tempo de reacção para as diferentes concentrações de peróxido de hidrogénio testadas.

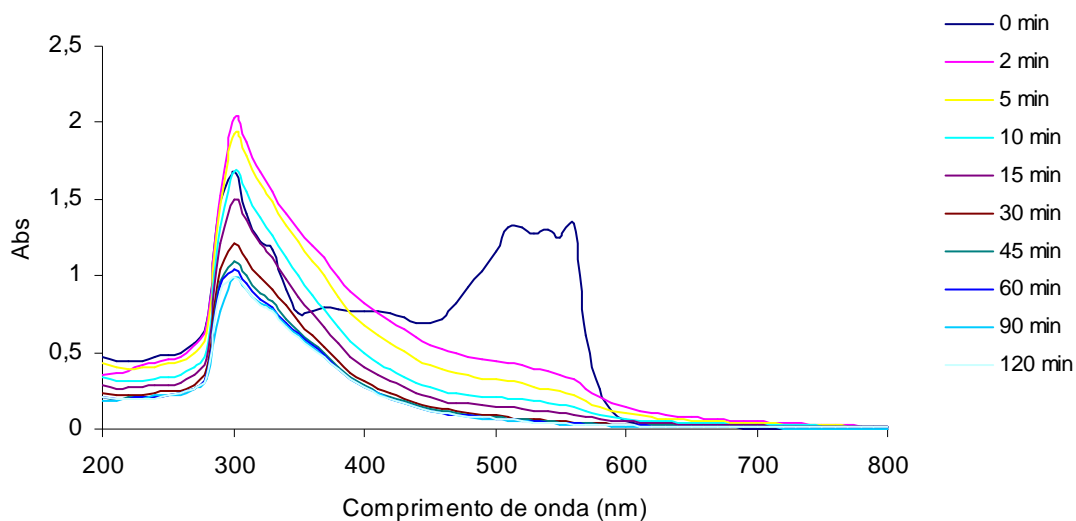


Figura E.20 – Espectros de UV/visível ao longo da reacção para a concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de 2,9 mM.

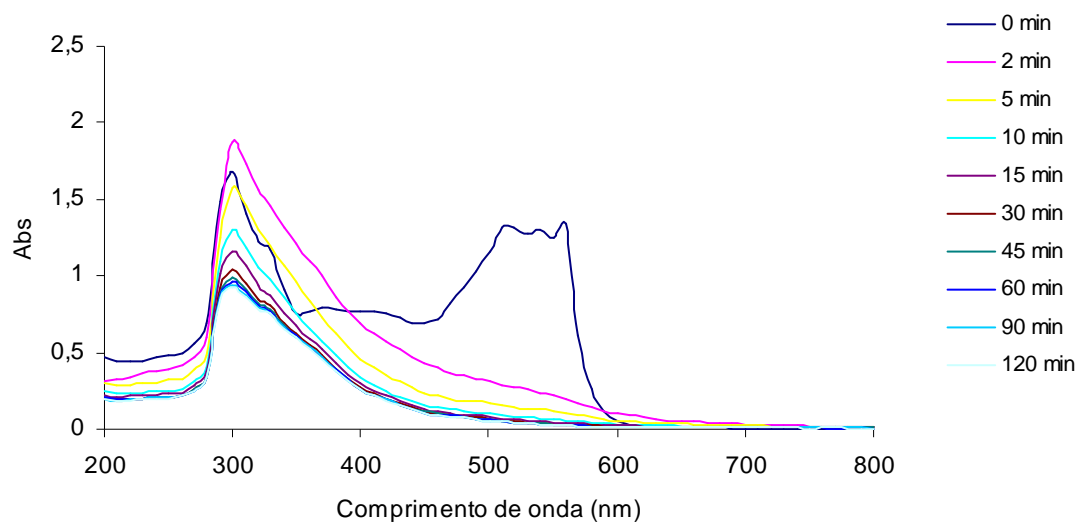


Figura E.21 – Espectros de UV/visível ao longo da reacção para a concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de 5,9 mM.

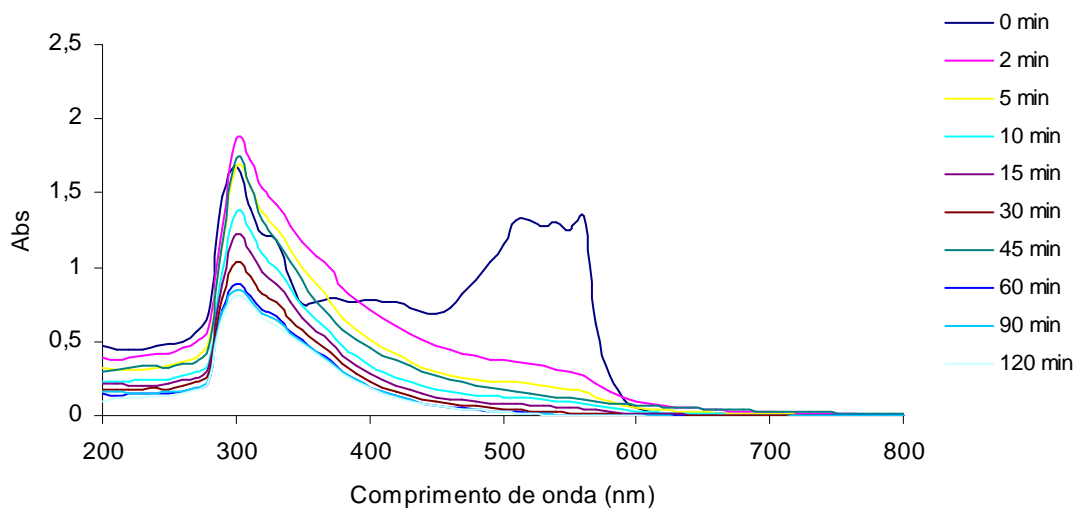


Figura E.22 – Espectros de UV/visível ao longo da reacção para a concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de 8,8 mM.

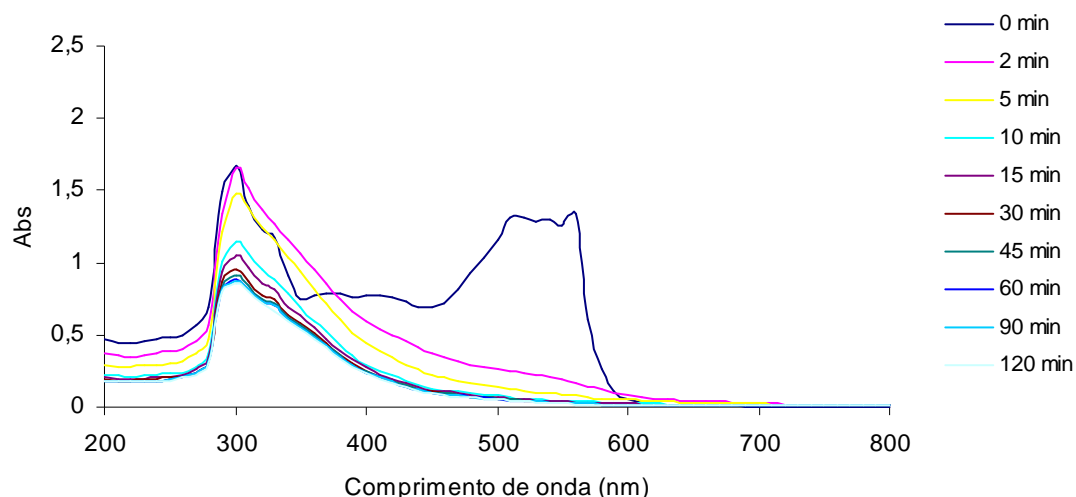


Figura E.23 – Espectros de UV/visível ao longo da reação para a concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de 11,8 mM.

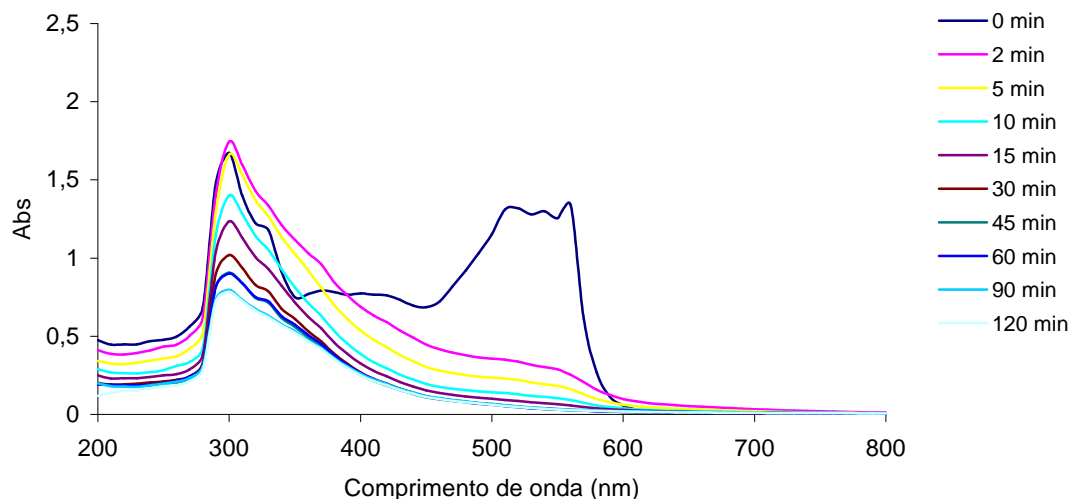


Figura E.24 – Espectros de UV/visível ao longo da reação para a concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de 17,6 mM.

## E.9 Planeamento Experimental tipo 2<sup>3</sup> com Expansão

Nos ensaios do planeamento experimental utilizou-se uma solução de corante vermelho intenso Procion H-EXL gran que apresentava um valor de COT de 32,56 mg C/L e uma absorvância a 560 nm de 1,180. Na Tabela E.32 apresentam-se os resultados de COT e de cor obtidos nos ensaios do planeamento experimental.

Tabela E.32 – Valores de COT (120 min) e de absorvância (15 e 120 min) obtidos nos diferentes ensaios do planeamento experimental.

Ensaio	COT (mg C/L)	COT Sulfito (mg C/L)	COT Real (mg C/L)	Abs 15 min	Abs 120 min
1	24,42	0,78	23,64	0,163	0,028
2	16,94		16,16	0,183	0,027
3	25,73	1,07	24,66	0,222	0,025
4	16,88		15,81	0,074	0,009
5	23,68	0,78	22,90	0,242	0,022
6	20,77		20,00	0,152	0,039
7	23,27	1,07	22,20	0,186	0,014
8	19,85		18,78	0,152	0,005
9	19,38	1,00	18,38	0,107	0,020
10	20,6		19,60	0,299	0,084
11	19,28		18,28	0,210	0,019
E1	27,23	0,90	26,23	0,569	0,144
E2	18,1		17,10	0,048	0,044
E3	21,81	1,80	20,92	0,286	0,131
E4	19,08		17,28	0,127	0,002
E5	22,72	1,00	21,72	0,235	0,009
E6	18,09		17,09	0,099	0,009

Nas Figuras E.25a e E.25b apresentam-se os espectros obtidos para a solução de corante e para cada ensaio do planeamento experimental ao fim de 120 minutos de oxidação com reagente de Fenton.

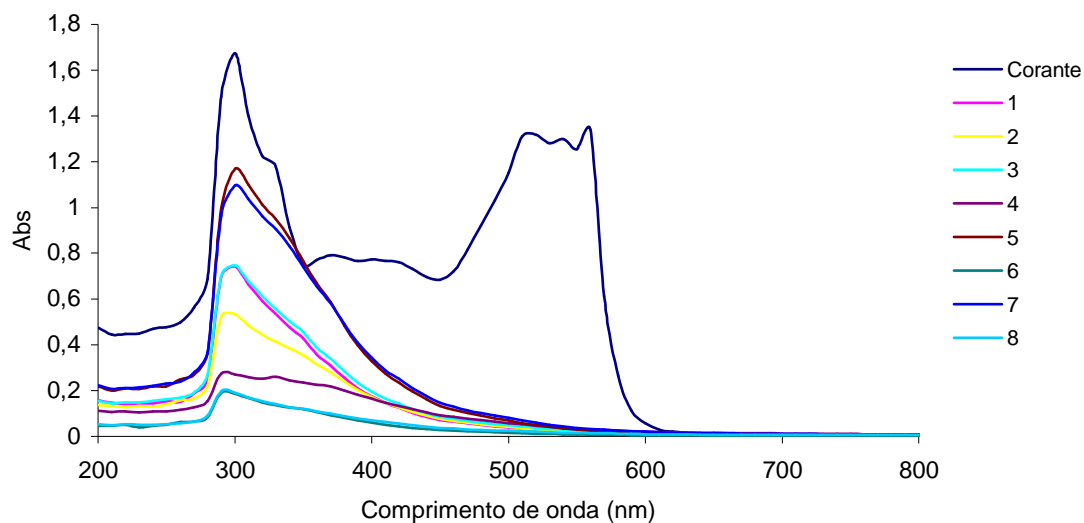


Figura E.25a – Espectros UV/visível para os ensaios do planeamento experimental.

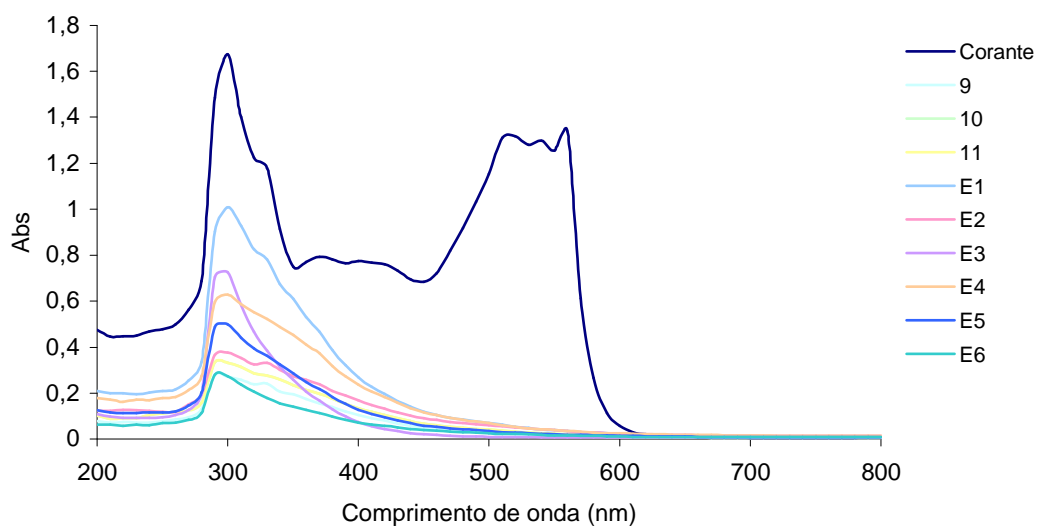


Figura E.25b – Espectros UV/visível para os ensaios do planeamento experimental (continuação).

# Apêndice F

## F Oxidação Química do Efluente Têxtil com Reagente de Fenton

### F.1 Efeito da Concentração do Ião Ferroso

Na Tabela F.1 apresentam-se os valores obtidos de absorvância a 520 nm (ver Figura B.3) e respectiva remoção de cor. Nas Tabelas F.2 a F.5 são indicados os valores de COT e respectivas remoções para as diferentes concentrações de  $\text{Fe}^{2+}$  estudadas, sendo o valor de COT inicial considerado para o cálculo da remoção o valor após acidificação do efluente, uma vez que ocorre a libertação de  $\text{CO}_2$  pela reacção do bicarbonato de sódio e o carbonato de sódio presentes no efluente com o ião  $\text{H}^+$ , o que vai diminuir a quantidade de carbono inorgânico e aumentar o carbono orgânico total.

Tabela F.1 – Valores de absorvância e respectiva percentagem de remoção de cor para as diversas concentrações de ião ferroso estudadas.

[Fe <sup>2+</sup> ] (mM)		2,2		4,5		6,3		8,9	
Tempo (min)	Abs	Remoção Cor (%)	Abs	Remoção Cor (%)	Abs	Remoção Cor (%)	Abs	Remoção Cor (%)	
0	0,596	0,0	0,596	0,0	0,596	0,0	0,596	0,0	
2	0,537	9,9	0,300	49,8	0,289	51,5	0,203	65,9	
5	0,500	16,1	0,268	55,1	0,206	65,5	0,153	74,4	
10	0,472	20,8	0,187	68,7	0,123	79,4	0,097	83,7	
15	0,456	23,5	0,171	71,3	0,100	83,2	0,089	85,1	
30	0,428	28,2	0,120	79,9	0,065	89,2	0,080	86,6	
45	0,400	32,9	0,110	81,6	0,044	92,6	0,077	87,2	
60	0,391	34,4	0,102	83,0	0,032	94,6	0,055	90,9	
90	0,389	34,8	0,073	87,7	0,038	93,6	0,029	95,2	
120	0,375	37,1	0,064	89,3	0,025	95,8	0,028	95,4	



Tabela F.2 – Valores de COT e respectivas remoções para a concentração de ião ferroso de 2,2 mM.

<b>Tempo (min)</b>	<b>COT (mg C/L)</b>	<b>COT Sulfito (mg C/L)</b>	<b>COT Real (mg C/L)</b>	<b>Remoção de COT (%)</b>
0	168,10		168,10	0,0
2	127,70		126,80	24,6
5	126,10		125,20	25,5
10	125,10		124,20	26,1
15	124,20	0,90	123,30	26,7
30	123,00		122,10	27,4
45	122,70		121,80	27,6
60	122,10		121,20	27,9
90	119,80		118,90	29,3
120	116,50		115,60	31,2

Tabela F.3 – Valores de COT e respectivas remoções para a concentração de ião ferroso de 4,5 mM.

<b>Tempo (min)</b>	<b>COT (mg C/L)</b>	<b>COT Sulfito (mg C/L)</b>	<b>COT Real (mg C/L)</b>	<b>Remoção de COT (%)</b>
0	168,10		168,10	0,00
2	129,00		128,10	23,8
5	127,10		126,20	24,9
10	125,00		124,10	26,2
15	124,50		123,60	26,5
30	122,20	0,90	121,30	27,8
45	121,90		121,00	28,0
60	119,80		118,90	29,2
90	119,10		118,20	29,7
120	118,00		117,10	30,3

Tabela F.4 – Valores de COT e respectivas remoções para a concentração de íão ferroso de 6,3 mM.

<b>Tempo (min)</b>	<b>COT (mg C/L)</b>	<b>COT Sulfito (mg C/L)</b>	<b>COT Real (mg C/L)</b>	<b>Remoção de COT (%)</b>
0	168,10		168,10	0,0
2	126,70		125,80	25,2
5	123,90		123,00	26,8
10	123,20		122,30	27,3
15	122,00	0,90	121,10	28,0
30	120,30		119,40	29,0
45	120,30		119,40	29,0
60	120,10		119,20	29,1
90	120,00		119,10	29,2
120	112,00		111,10	33,9

Tabela F.5 – Valores de COT e respectivas remoções para a concentração de íão ferroso de 8,9 mM.

<b>Tempo (min)</b>	<b>COT (mg C/L)</b>	<b>COT Sulfito (mg C/L)</b>	<b>COT Real (mg C/L)</b>	<b>Remoção de COT (%)</b>
0	168,10		168,10	0,0
2	126,70		120,20	28,5
5	123,90		119,10	29,2
10	123,20		118,50	29,5
15	122,00	0,90	116,40	30,8
30	120,30		115,80	31,1
45	120,30		114,80	31,7
60	120,10		114,40	32,0
90	120,00		113,90	32,3
120	112,00		113,60	32,4

Nas Figuras F.1 a F.4 apresentam-se os espectros das amostras retiradas a diferentes tempos, nos ensaios de oxidação do efluente têxtil com reagente de Fenton para diferentes concentrações de íão ferroso.

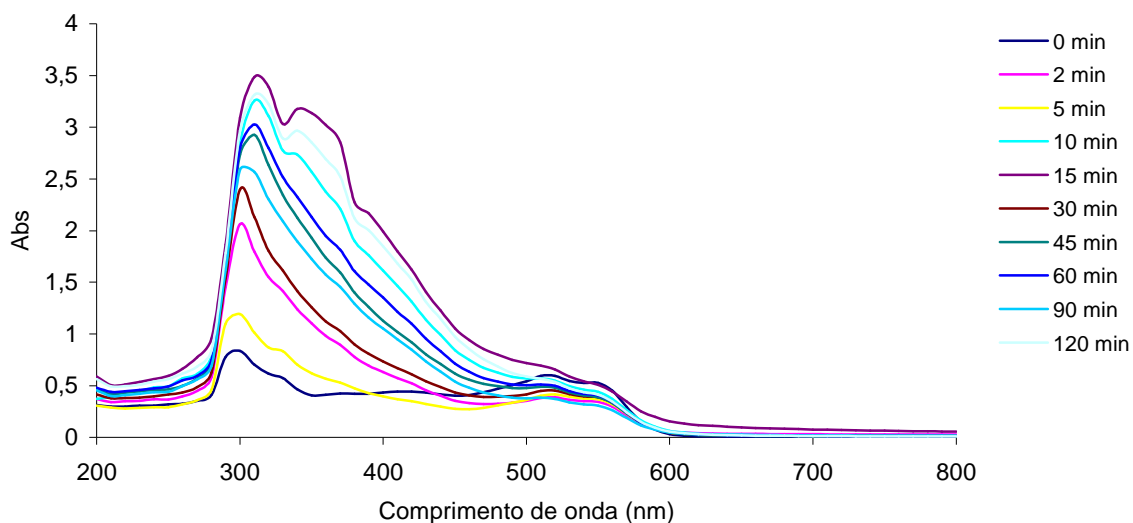


Figura F.1 – Espectros de UV/visível ao longo da reacção para a concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  de 2,2 mM.

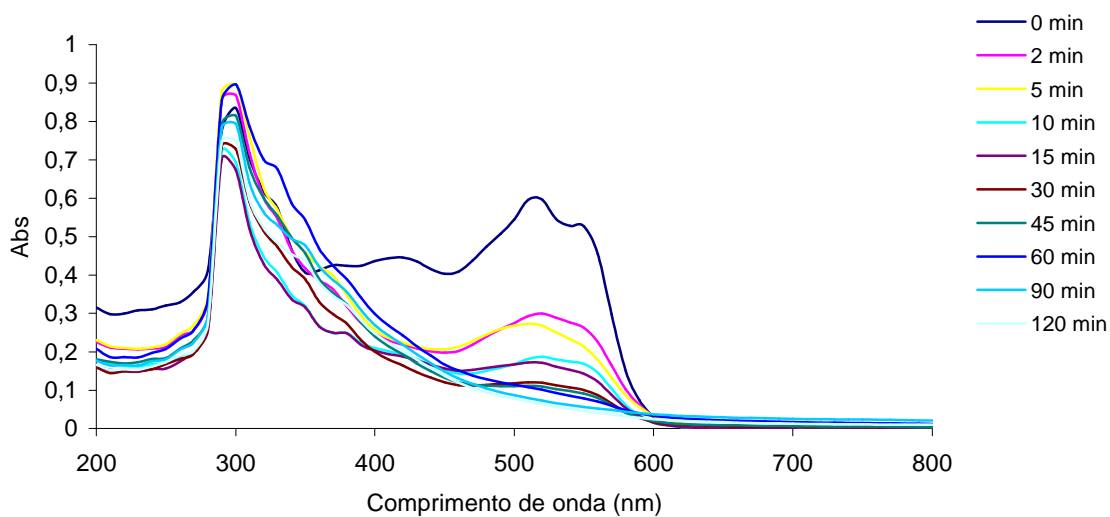


Figura F.2 – Espectros de UV/visível ao longo da reacção para a concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  de 4,5 mM.

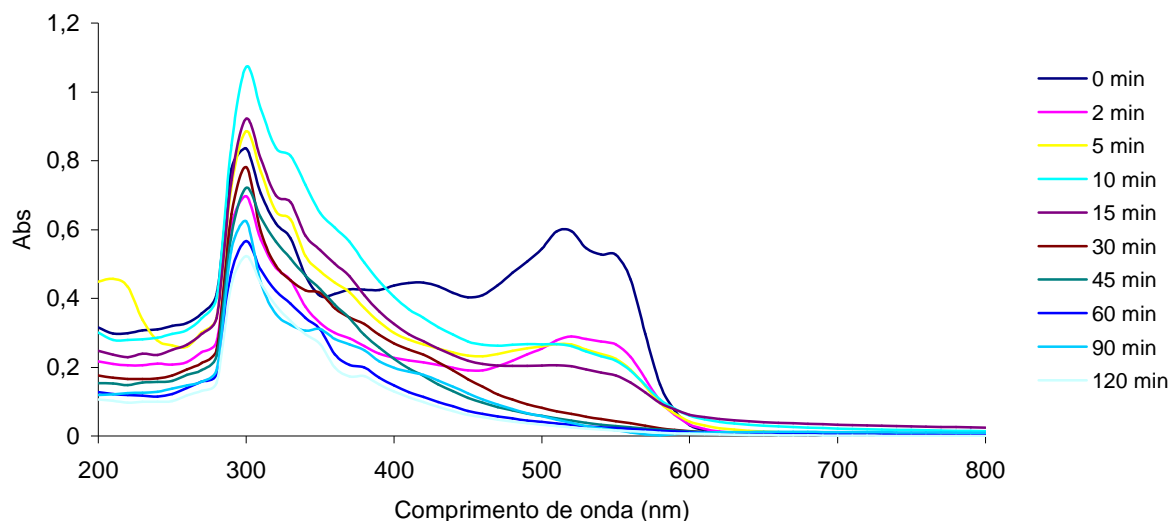


Figura F.3 – Espectros de UV/visível ao longo da reacção para a concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  de 6,3 mM.

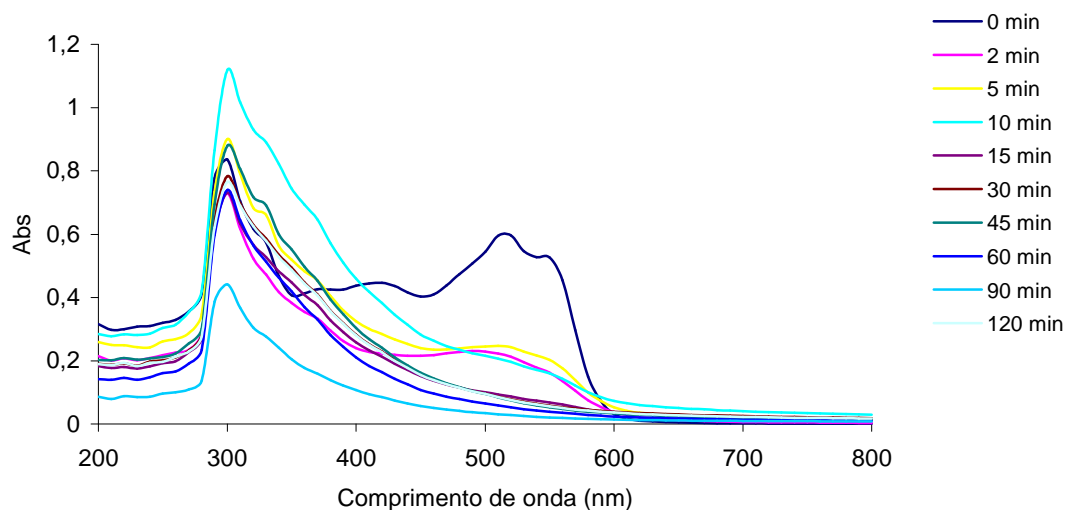


Figura F.4 – Espectros de UV/visível ao longo da reacção para a concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  de 8,9 mM.

## F.2 Efeito da Concentração do Peróxido de Hidrogénio

Na Tabela F.6 apresentam-se os valores de absorvância a 520 nm e de remoção de cor enquanto nas Tabelas F.7 a F.10 são indicados os valores de COT e respectivas remoções para as diversas concentrações de peróxido de hidrogénio testadas. Também nestes ensaios foi considerado para o cálculo da remoção de COT o valor inicial de COT após a acidificação.

Tabela F.6 – Valores de absorvância e respectiva percentagem de remoção de cor para as diversas concentrações de peróxido de hidrogénio estudadas.

<b>[H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]</b>		<b>29,4</b>		<b>88,2</b>		<b>147,0</b>		<b>205,9</b>	
<b>(mM)</b>									
<b>Tempo</b>	<b>Abs</b>	<b>Remoção de Cor</b>		<b>Abs</b>	<b>Remoção de Cor</b>		<b>Abs</b>	<b>Remoção de Cor</b>	
<b>(min)</b>		<b>(%)</b>			<b>(%)</b>			<b>(%)</b>	
0	0,596	0,0		0,596	0,0		0,596	0,0	
2	0,463	22,3		0,278	53,4		0,203	65,9	
5	0,388	34,9		0,238	60,1		0,153	74,4	
10	0,365	38,8		0,187	68,6		0,097	83,7	
15	0,338	43,4		0,145	75,7		0,089	85,1	
30	0,317	46,9		0,100	83,2		0,080	86,6	
45	0,287	51,9		0,086	85,6		0,077	87,2	
60	0,278	53,5		0,065	89,1		0,055	90,9	
90	0,270	54,7		0,048	92,0		0,029	95,2	
120	0,232	61,1		0,032	94,6		0,028	95,4	

Tabela F.7 – Valores de COT e respectivas remoções para a concentração de peróxido de hidrogénio de 29,4 mM.

<b>Tempo</b>	<b>COT</b>	<b>COT Sulfito</b>	<b>COT Real</b>	<b>Remoção de COT</b>
<b>(min)</b>	<b>(mg C/L)</b>	<b>(mg C/L)</b>	<b>(mg C/L)</b>	<b>(%)</b>
0	168,10		168,10	0,0
2	122,30		121,13	27,9
5	119,10		117,93	29,8
10	117,90		116,73	30,6
15	117,30	1,17	116,13	30,9
30	117,10		115,93	31,0
45	117,00		115,83	31,1
60	115,80		114,63	31,8
90	115,30		114,13	32,1
120	115,10		113,93	32,2

Tabela F.8 – Valores de COT e respectivas remoções para a concentração de peróxido de hidrogénio de 88,2 mM.

<b>Tempo (min)</b>	<b>COT (mg C/L)</b>	<b>COT Sulfito (mg C/L)</b>	<b>COT Real (mg C/L)</b>	<b>Remoção de COT (%)</b>
0	168,10		168,10	0,0
2	125,20		124,98	25,7
5	124,80		124,58	25,9
10	122,00		121,78	27,6
15	121,50	0,22	121,28	27,9
30	120,00		119,78	28,8
45	119,80		119,58	28,9
60	119,00		118,78	29,3
90	118,80		118,58	29,5
120	116,90		116,68	30,6

Tabela F.9 – Valores de COT e respectivas remoções para a concentração de peróxido de hidrogénio de 147,0 mM.

<b>Tempo (min)</b>	<b>COT (mg C/L)</b>	<b>COT Sulfito (mg C/L)</b>	<b>COT Real (mg C/L)</b>	<b>Remoção de COT (%)</b>
0	168,10		168,10	0,0
2	121,10		120,20	28,5
5	120,00		119,10	29,2
10	119,40		118,50	29,5
15	117,30	0,90	116,40	30,8
30	116,70		115,80	31,1
45	115,70		114,80	31,7
60	115,30		114,40	32,0
90	114,80		113,90	32,3
120	114,50		113,60	32,4

Tabela F.10 – Valores de COT e respectivas remoções para a concentração de peróxido de hidrogénio de 205,9 mM.

Tempo (min)	COT (mg C/L)	COT Sulfito (mg C/L)	COT Real (mg C/L)	Remoção de COT (%)
0	168,10		168,10	0,0
2	126,20		124,82	25,8
5	114,10		112,72	33,0
10	103,40		102,02	39,3
15	92,52	1,38	91,14	45,8
30	91,64		90,26	46,3
45	90,46		89,08	47,0
60	85,90		84,52	49,7
90	78,90		77,52	53,9
120	71,48		70,10	58,3

Nas Figuras F.5 a F.8 apresentam-se os espectros obtidos ao longo do processo para as diferentes concentrações de peróxido de hidrogénio testadas na oxidação do efluente.

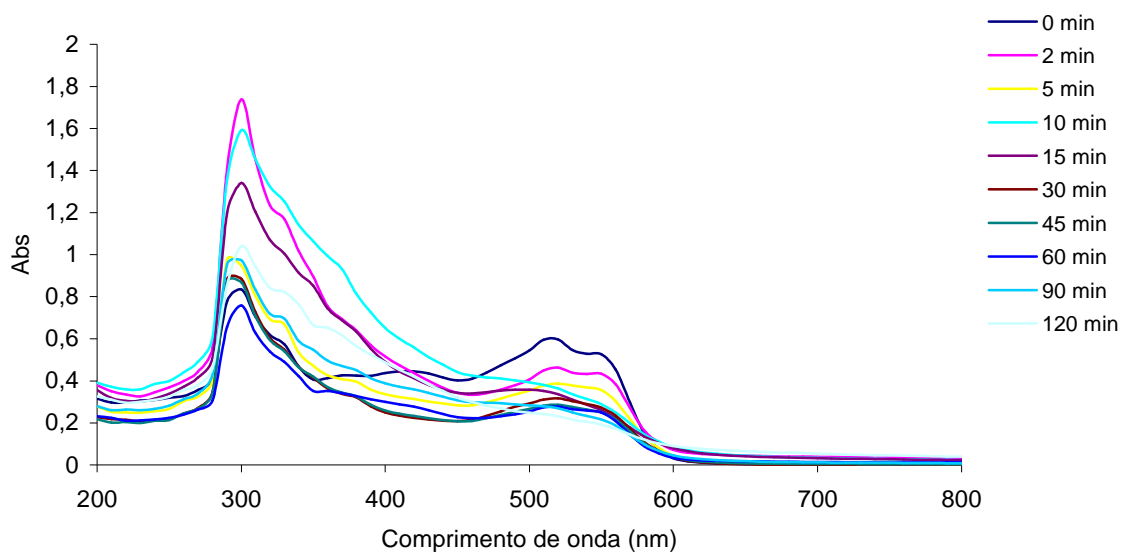


Figura F.5 – Espectros de UV/visível ao longo da reacção para a concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de 29,4 mM

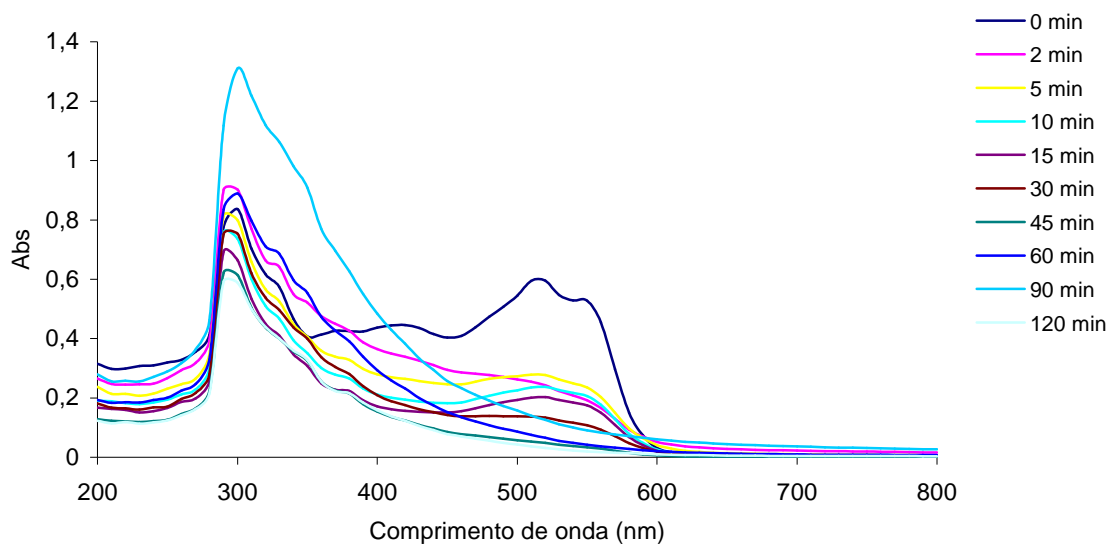


Figura F.6 – Espectros de UV/visível ao longo da reacção para a concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de 88,2 mM

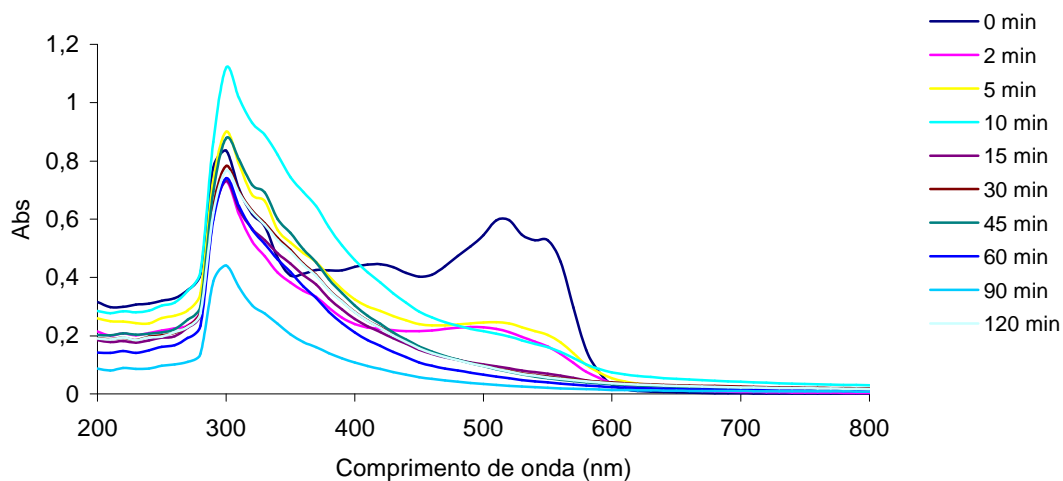


Figura F.7 – Espectros de UV/visível ao longo da reacção para a concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de 147,0 mM



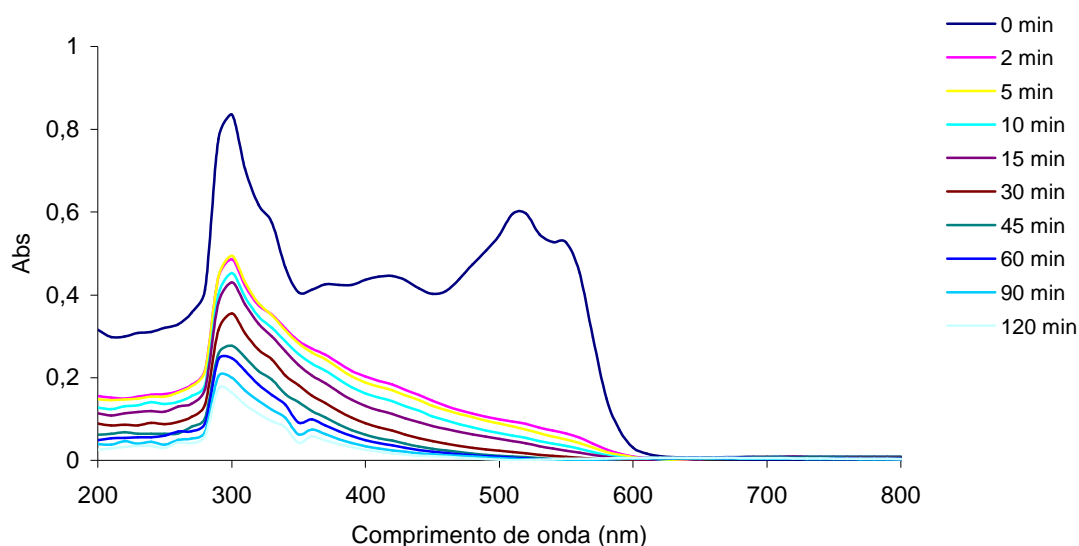


Figura F.8 – Espectros de UV/visível ao longo da reação para a concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de 205,9 mM.

### F.3 Planeamento Experimental tipo $2^3$ com expansão

Nos ensaios do desenho factorial a água residual utilizada apresentava um COT após acidificação de 168,1 mg C/L e uma absorvância a 520 nm de 0,596 e uma velocidade específica de desoxigenação (k) de 0,25  $\mu\text{g O}_2/\text{mg C min}$ .

Na Tabela F.11 apresentam-se os resultados obtidos de COT e de cor (absorvância a 520 nm) dos ensaios do planeamento experimental ao fim de 30 minutos de oxidação com reagente de Fenton.

Tabela F.11 – Valores de COT e de absorvância obtidos nos diferentes ensaios do desenho experimental (t = 30 min).

<b>Ensaio</b>	<b>COT (mg C/L)</b>	<b>COT Sulfito (mg C/L)</b>	<b>COT Real (mg C/L)</b>	<b>Abs</b>
<b>1</b>	116,90	0,90	116,00	0,50
<b>2</b>	84,82		83,92	0,02
<b>3</b>	117,50	1,85	115,65	0,30
<b>4</b>	68,59		66,74	0,05
<b>5</b>	119,30	0,90	118,40	0,28
<b>6</b>	77,29		76,39	0,02
<b>7</b>	115,30	1,85	113,45	0,28
<b>8</b>	77,85		76,00	0,04
<b>9</b>	93,73		92,32	0,02
<b>10</b>	99,11		97,70	0,02
<b>11</b>	87,72	1,41	86,31	0,02
<b>E1</b>	106,10		104,69	0,41
<b>E2</b>	65,51		64,10	0,02
<b>E3</b>	79,61		79,39	0,04
<b>E4</b>	79,68	2,24	77,44	0,14
<b>E5</b>	106,40		104,99	0,21
<b>E6</b>	105,80	1,41	104,39	0,03

Nas Tabelas F.12 a F.16 encontram-se os valores da percentagem de oxigénio e concentração de oxigénio dissolvido obtidos nos testes de biodegradabilidade para as amostras de efluente final resultante dos diferentes ensaios realizados no planeamento experimental.

Tabela F.12 – Valores de percentagem de oxigénio dissolvido e respectiva concentração nas amostras 1 - 4 do planeamento factoria

Ensaio	1		2		3		4	
Tempo (min)	O <sub>2</sub> (%)	[O <sub>2</sub> ] (mg/L)	O <sub>2</sub> (%)	[O <sub>2</sub> ] (mg/L)	O <sub>2</sub> (%)	[O <sub>2</sub> ] (mg/L)	O <sub>2</sub> (%)	[O <sub>2</sub> ] (mg/L)
0	19,4	7,68	19,1	7,59	19,9	7,88	20,5	8,14
2	25,2	10,01	18,1	7,19	21,5	8,52	27,2	10,78
4	24,7	9,81	16,6	6,59	20,4	8,10	26,2	10,40
6	24,5	9,71	15,0	5,96	19,4	7,70	25,5	10,13
8	23,9	9,47	13,9	5,52	18,4	7,31	24,4	9,69
10	23,2	9,19	13,2	5,24	17,1	6,77	23,5	9,33
12	22,7	8,99	11,6	4,61	15,8	6,27	22,3	8,86
14	22,1	8,76	10,5	4,17	13,7	5,44	21,7	8,62
16	21,5	8,52	9,7	3,85	13,3	5,28	20,7	8,22
18	21,1	8,36	8,0	3,16	11,8	4,69	19,6	7,76
20	20,7	8,22	6,6	2,62	10,5	4,17	18,5	7,33
22	20,2	8,00	4,6	1,83	9,3	3,69	17,5	6,93
24	19,8	7,86	3,3	1,31	8,4	3,34	16,7	6,61
26	19,4	7,68	2,4	0,93	7,1	2,80	16,2	6,41
28	18,9	7,51	0,7	0,28	6,2	2,44	15,4	6,12
30	18,6	7,37	0,4	0,14	5,0	1,97	14,4	5,70

Tabela F.13 – Valores de percentagem de oxigénio dissolvido e respectiva concentração nas amostras 5 - 8 do planeamento factorial.

Ensaio	5		6		7		8	
Tempo (min)	O <sub>2</sub> (%)	[O <sub>2</sub> ] (mg/L)	O <sub>2</sub> (%)	[O <sub>2</sub> ] (mg/L)	O <sub>2</sub> (%)	[O <sub>2</sub> ] (mg/L)	O <sub>2</sub> (%)	[O <sub>2</sub> ] (mg/L)
0	20,1	7,98	20,5	8,12	19,3	7,64	19,5	7,72
2	24,7	9,79	19,9	7,90	15,7	6,23	16,2	6,43
4	24,1	9,55	17,3	6,87	13,7	5,42	13,4	5,32
6	23,1	9,17	15,3	6,08	11,5	4,55	10,5	4,15
8	21,9	8,68	12,8	5,08	9,3	3,67	7,5	2,98
10	21,3	8,44	10,6	4,21	7,4	2,94	4,7	1,87
12	20,5	8,14	8,8	3,47	5,4	2,14	2,4	0,93
14	19,6	7,78	6,5	2,56	3,0	1,19	0,5	0,18
16	18,6	7,37	4,4	1,73	0,9	0,36	0,4	0,16
18	17,8	7,05	2,5	0,97	0,3	0,12	0,3	0,12
20	17,3	6,87	0,5	0,18	0,3	0,12	0,3	0,12
22	16,3	6,47	0,4	0,14	0,3	0,12	0,3	0,12
24	15,8	6,27	0,3	0,12	0,3	0,12	0,3	0,12
26	14,9	5,92	0,3	0,12	0,3	0,12	0,3	0,12
28	14,4	5,72	0,3	0,12	0,3	0,12	0,3	0,12
30	13,6	5,40	0,3	0,12	0,3	0,12	0,3	0,12

Tabela F.14 – Valores de percentagem de oxigénio dissolvido e a respectiva concentração nas amostras 9 – E1 do planeamento factorial.

Ensaio	9		10		11		E1	
Tempo (min)	O <sub>2</sub> (%)	[O <sub>2</sub> ] (mg/L)	O <sub>2</sub> (%)	[O <sub>2</sub> ] (mg/L)	O <sub>2</sub> (%)	[O <sub>2</sub> ] (mg/L)	O <sub>2</sub> (%)	[O <sub>2</sub> ] (mg/L)
0	19,5	7,72	19,6	7,76	19,3	7,66	19,4	7,7
2	22,6	8,96	22,8	9,03	22,9	9,07	18,7	7,4
4	21,4	8,48	21,4	8,50	21,4	8,48	17,4	6,9
6	20,1	7,96	20,3	8,06	20,1	7,96	16,3	6,5
8	17,9	7,09	18,6	7,39	18,3	7,27	15,3	6,1
10	15,5	6,16	16,4	6,49	16,0	6,33	14,0	5,6
12	14,4	5,70	14,7	5,84	14,8	5,88	12,3	4,9
14	12,0	4,75	12,2	4,83	11,9	4,71	11,4	4,5
16	10,4	4,11	10,3	4,09	10,1	4,01	10,2	4,0
18	8,7	3,44	9,0	3,55	8,6	3,42	9,0	3,6
20	6,5	2,58	6,9	2,72	6,7	2,66	7,6	3,0
22	5,4	2,12	5,6	2,22	5,5	2,16	6,4	2,5
24	3,4	1,33	3,3	1,31	3,6	1,43	5,1	2,0
26	1,8	0,69	1,9	0,73	2,1	0,83	3,9	1,5
28	1,0	0,40	1,1	0,42	0,9	0,34	2,5	1,0
30	0,7	0,28	0,8	0,32	0,4	0,14	1,2	0,5

Tabela F.15 – Valores de percentagem de oxigénio dissolvido e respectiva concentração nas amostras E2 – E5 do planeamento factorial.

Ensaio	E2		E3		E4		E5	
Tempo (min)	O <sub>2</sub> (%)	[O <sub>2</sub> ] (mg/L)	O <sub>2</sub> (%)	[O <sub>2</sub> ] (mg/L)	O <sub>2</sub> (%)	[O <sub>2</sub> ] (mg/L)	O <sub>2</sub> (%)	[O <sub>2</sub> ] (mg/L)
0	19,5	7,74	19,5	7,74	21,4	8,48	19,6	7,78
2	18,1	7,17	22,5	8,94	19,4	7,68	19,3	7,66
4	16,5	6,55	22,0	8,72	16,1	6,39	18,4	7,29
6	15,0	5,94	21,4	8,50	13,4	5,32	17,5	6,93
8	13,3	5,26	20,9	8,30	10,7	4,25	16,7	6,61
10	11,7	4,63	20,3	8,06	7,4	2,94	15,5	6,14
12	10,2	4,03	19,7	7,82	5,1	2,03	14,9	5,92
14	8,4	3,34	19,0	7,55	2,7	1,05	13,9	5,52
16	6,8	2,68	18,5	7,35	2,5	0,99	13,1	5,18
18	5,2	2,07	17,8	7,07	2,1	0,81	12,1	4,81
20	3,9	1,53	16,8	6,67	1,7	0,66	11,6	4,59
22	2,6	1,03	16,4	6,49	1,0	0,38	10,8	4,29
24	2,2	0,85	15,9	6,31	0,9	0,34	10,1	3,99
26	1,9	0,75	15,5	6,14	0,6	0,22	9,4	3,73
28	1,6	0,64	15,0	5,94	0,3	0,12	8,6	3,42
30	1,3	0,52	14,4	5,72	0,3	0,12	7,9	3,12

Tabela F.16 – Valores de percentagem de oxigénio dissolvido e respectiva concentração na amostra E6 do planeamento factorial.

Ensaio	E6	
Tempo (min)	O <sub>2</sub> (%)	[O <sub>2</sub> ] (mg/L)
0	19,4	7,70
2	16,9	6,69
4	13,3	5,28
6	9,5	3,77
8	6,7	2,64
10	3,1	1,23
12	0,6	0,22
14	0,4	0,14
16	0,3	0,12
18	0,3	0,12
20	0,3	0,12
22	0,3	0,12
24	0,3	0,12
26	0,3	0,12
28	0,3	0,12
30	0,3	0,12

Nas Figuras F.9 a F.25 apresenta-se a evolução temporal da concentração de oxigénio dissolvido, assim como o ajuste linear aos dados experimentais, uma vez que se considerou que o consumo de oxigénio segue uma cinética de ordem zero. Na representação gráfica só foram considerados os valores a partir do qual o oxigénio dissolvido diminuiu, uma vez que em alguns casos verificou-se um ligeiro aumento inicial que se pode dever à presença de peróxido de hidrogénio residual que ao decompor-se libertou oxigénio, dando a indicação de que a sua remoção não foi total. Também não se consideraram os valores inferiores à concentração de 0,18 mg O<sub>2</sub>/L, pois o eléctrodo de oxigénio dissolvido não tem sensibilidade para medir valores abaixo dessa concentração.

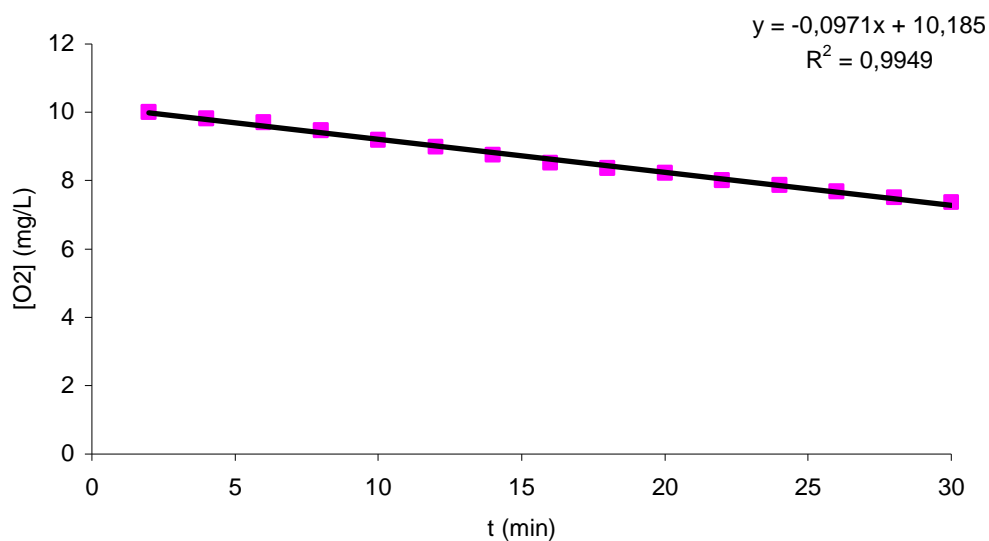


Figura F.9 – Evolução temporal da concentração de oxigênio dissolvido no ensaio 1.

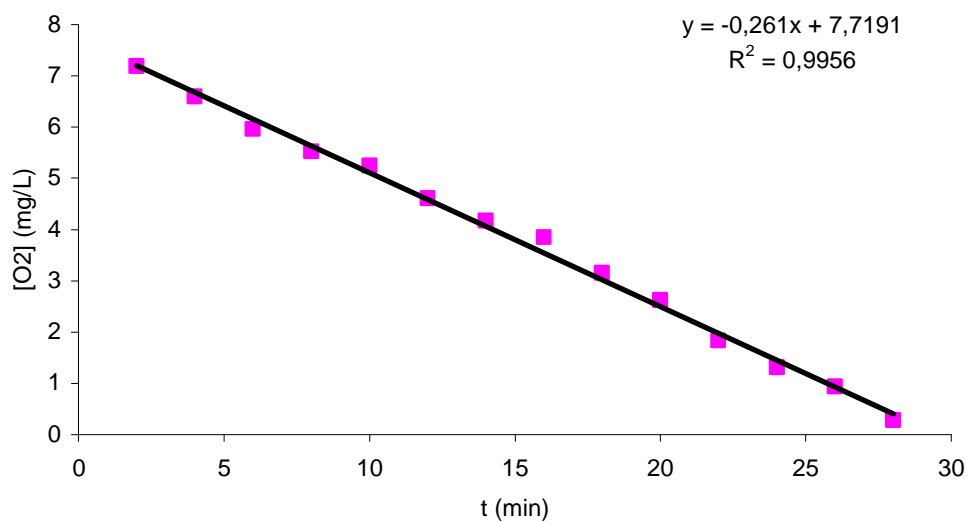


Figura F.10 – Evolução temporal da concentração de oxigênio dissolvido no ensaio 2.



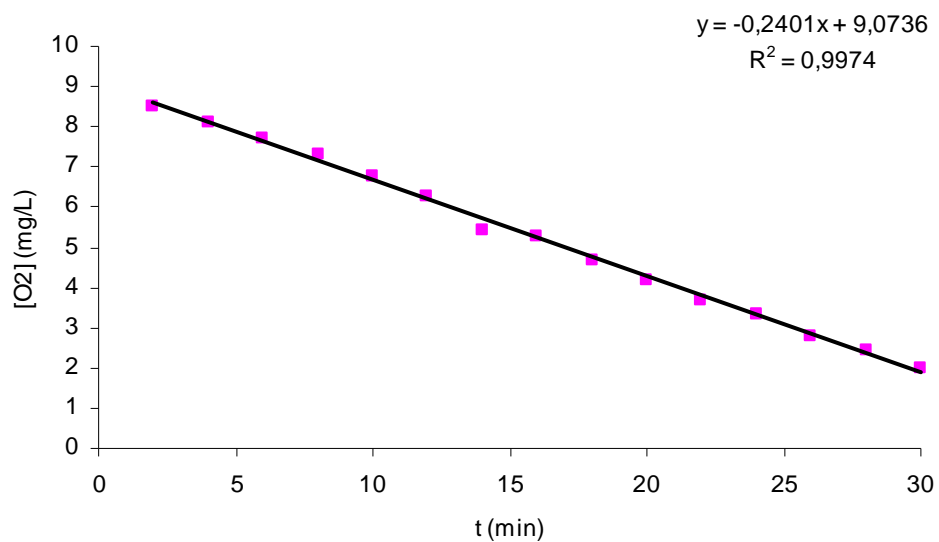


Figura F.11 – Evolução temporal da concentração de oxigênio dissolvido no ensaio 3.

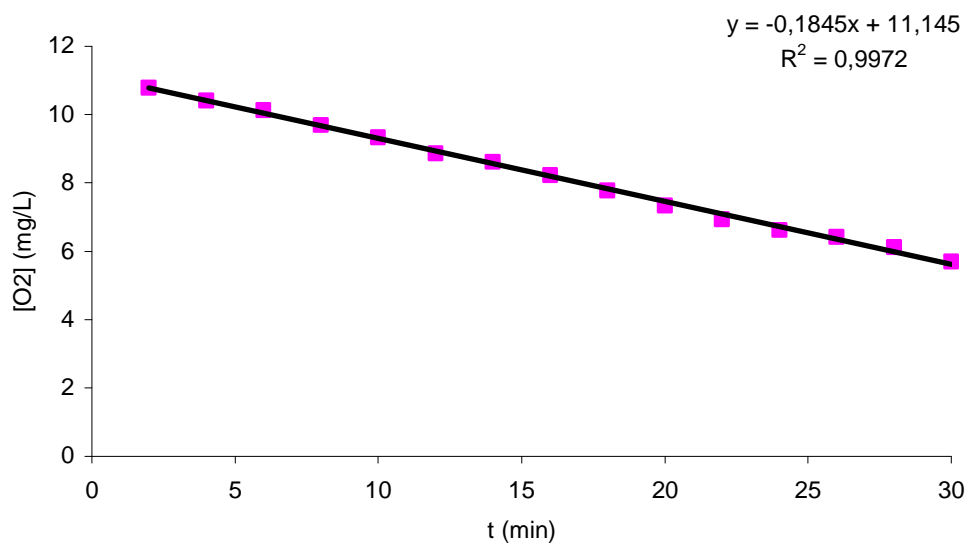


Figura F.12 – Evolução temporal da concentração de oxigênio dissolvido no ensaio 4.

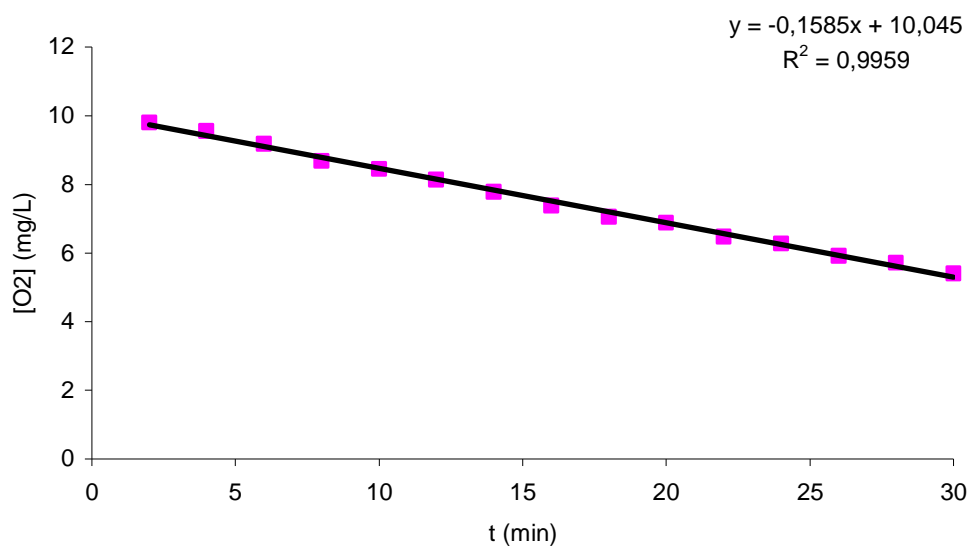


Figura F.13 – Evolução temporal da concentração de oxigênio dissolvido no ensaio 5.

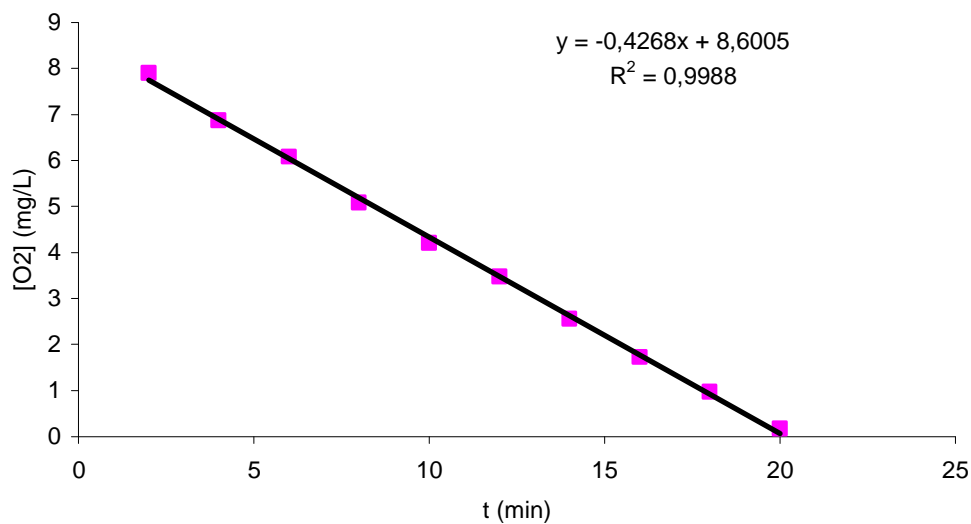


Figura F.14 – Evolução temporal da concentração de oxigênio dissolvido no ensaio 6.

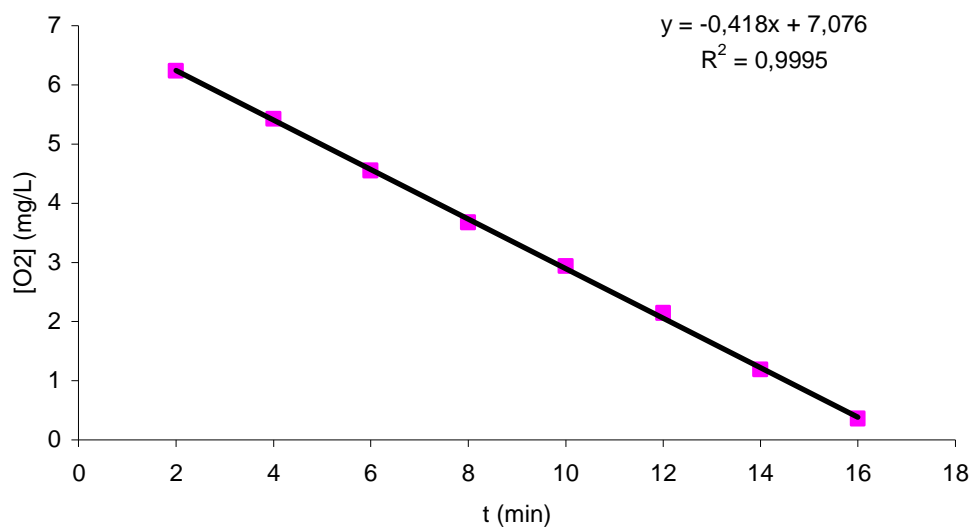


Figura F.15 – Evolução temporal da concentração de oxigênio dissolvido no ensaio 7.

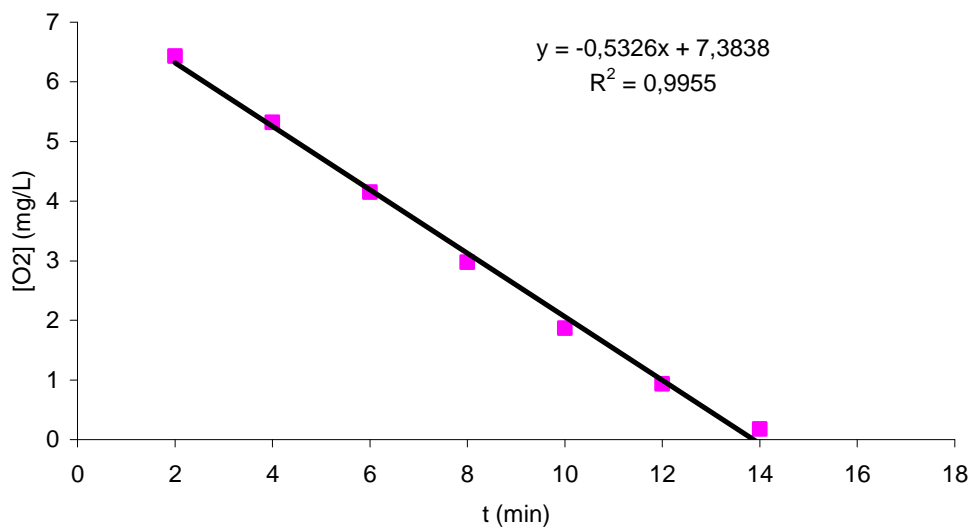


Figura F.16 – Evolução temporal da concentração de oxigênio dissolvido no ensaio 8.

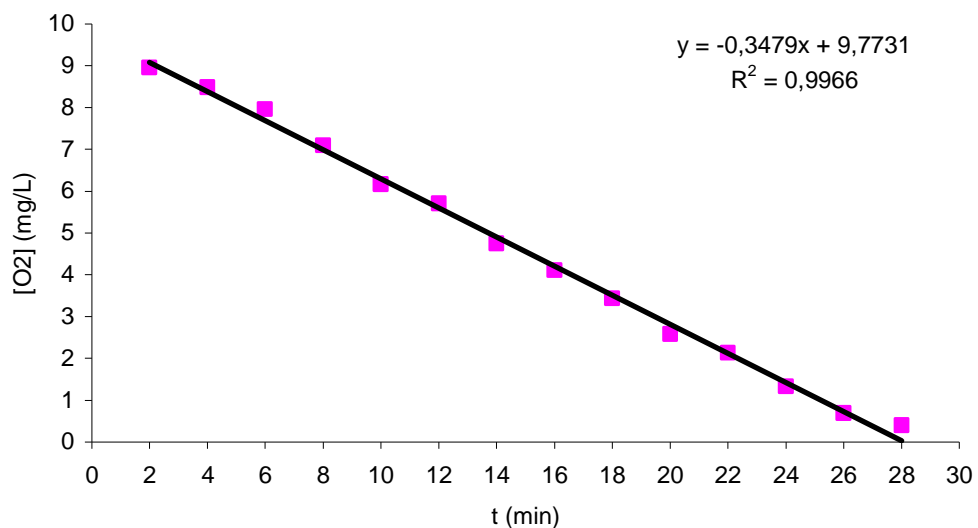


Figura F.17 – Evolução temporal da concentração de oxigênio dissolvido no ensaio 9.

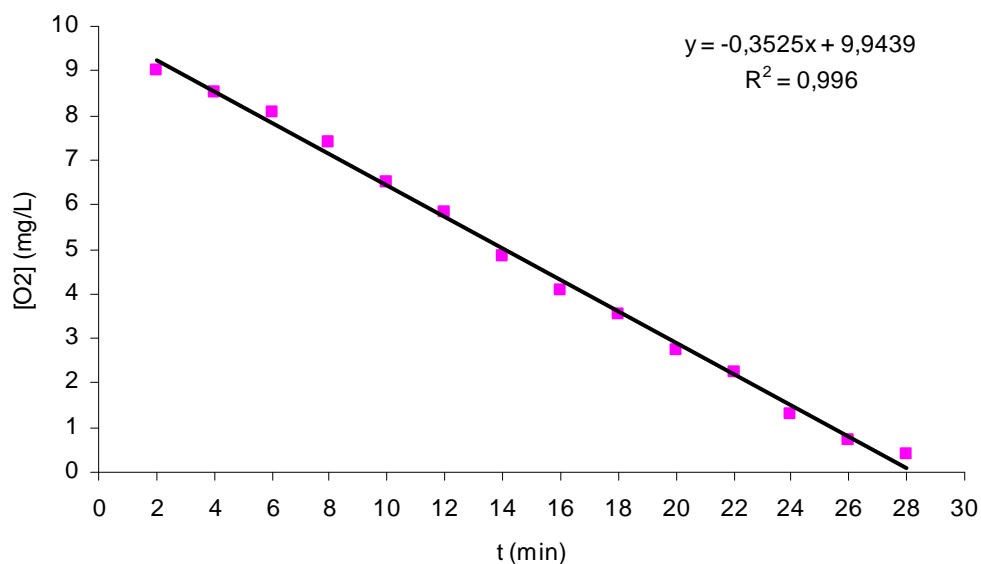


Figura F.18 – Evolução temporal da concentração de oxigênio dissolvido no ensaio 10.

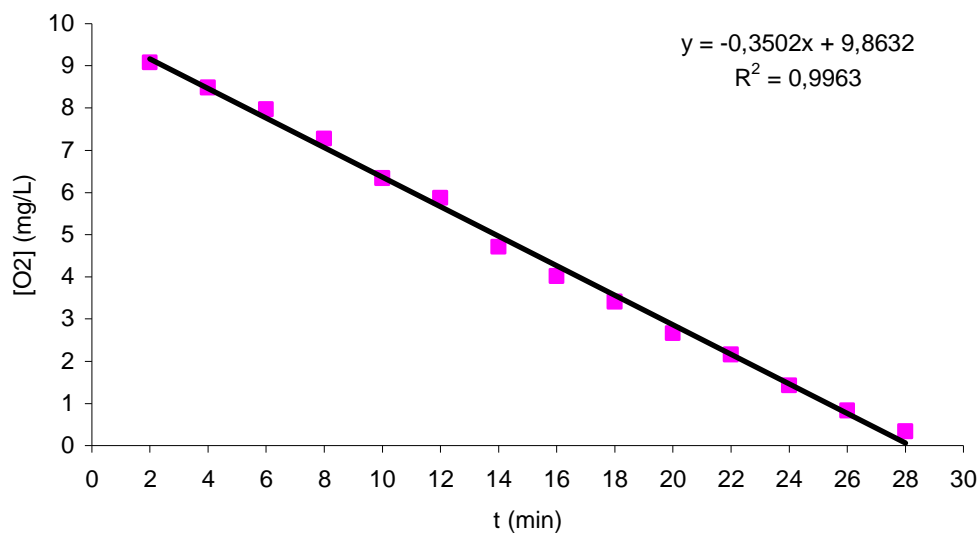


Figura F.19 – Evolução temporal da concentração de oxigênio dissolvido no ensaio 11.

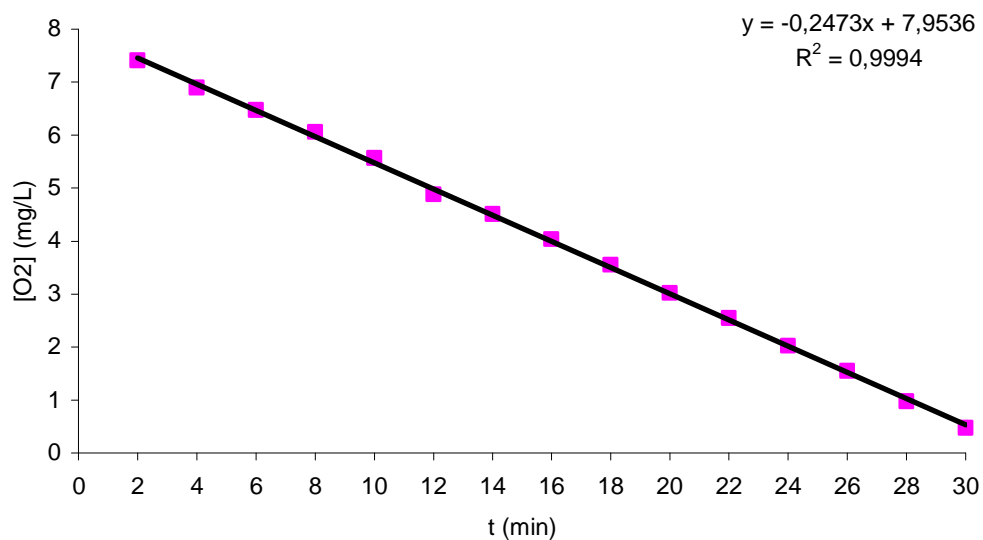


Figura F.20 – Evolução temporal da concentração de oxigênio dissolvido no ensaio E1.

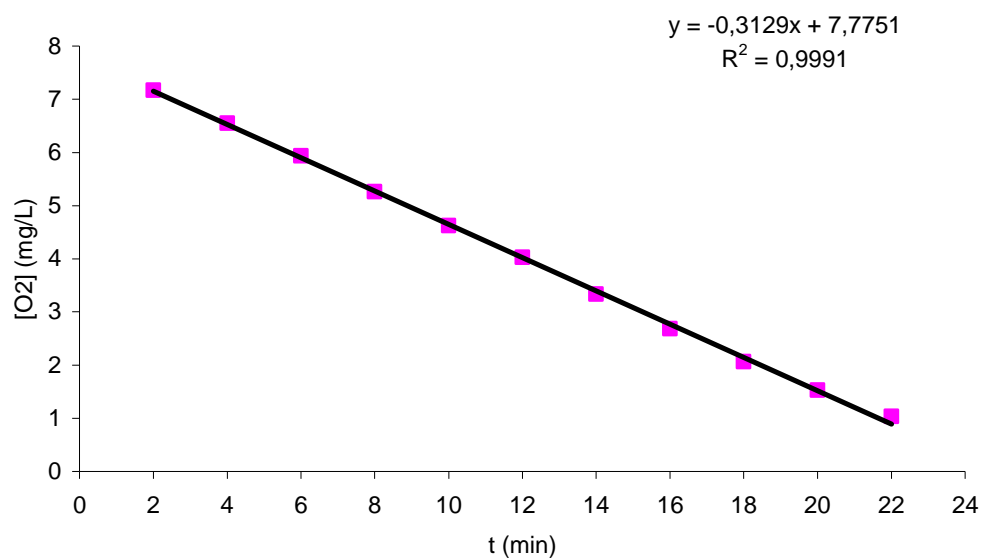


Figura F.21 – Evolução temporal da concentração de oxigênio dissolvido no ensaio E2.

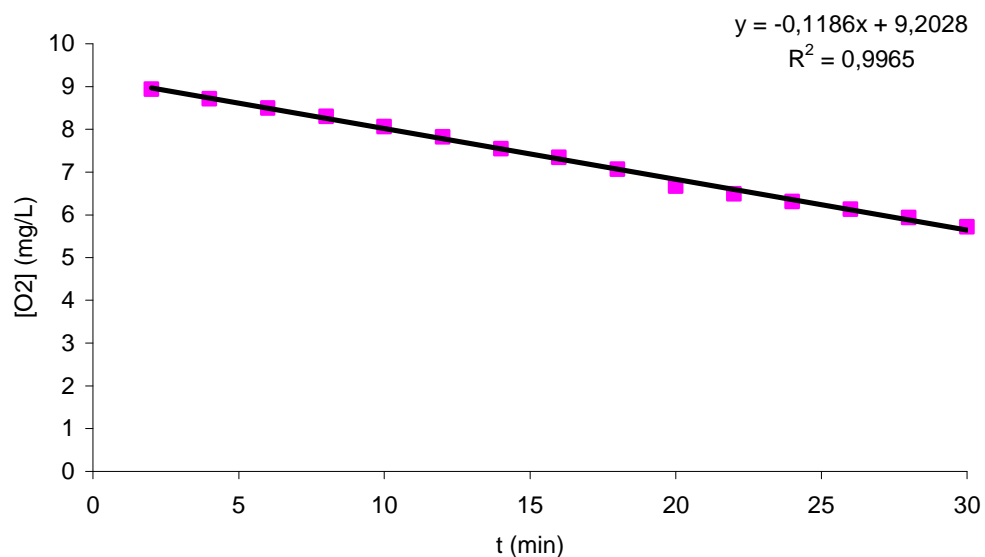


Figura F.22 – Evolução temporal da concentração de oxigênio dissolvido no ensaio E3.

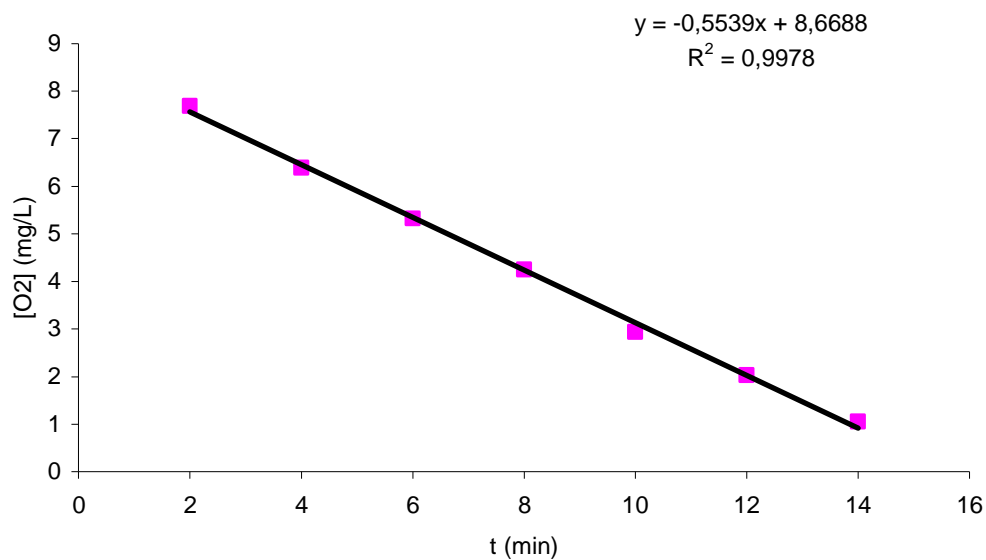


Figura F.23 – Evolução temporal da concentração de oxigênio dissolvido no ensaio E4.

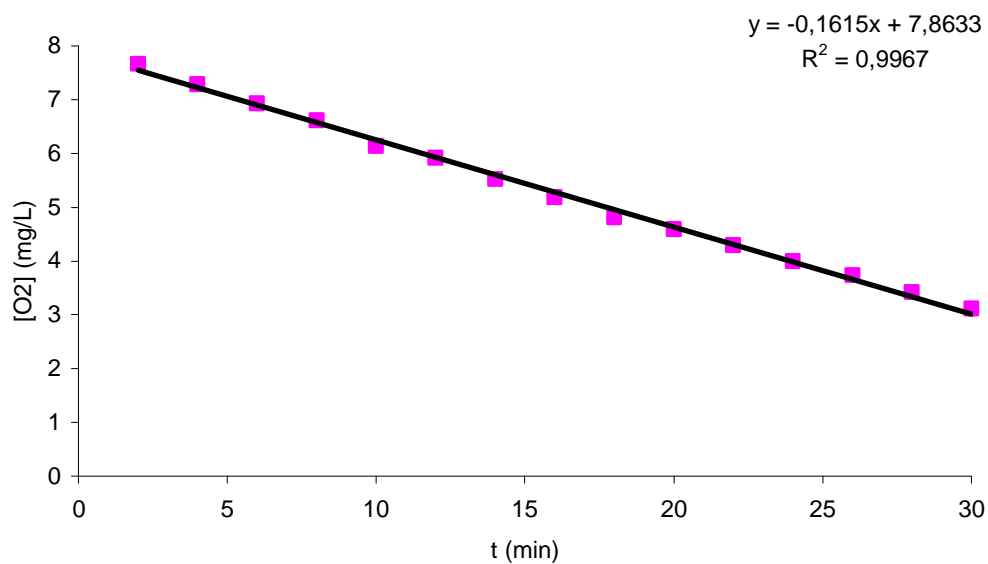


Figura F.24 – Evolução temporal da concentração de oxigênio dissolvido no ensaio E5.

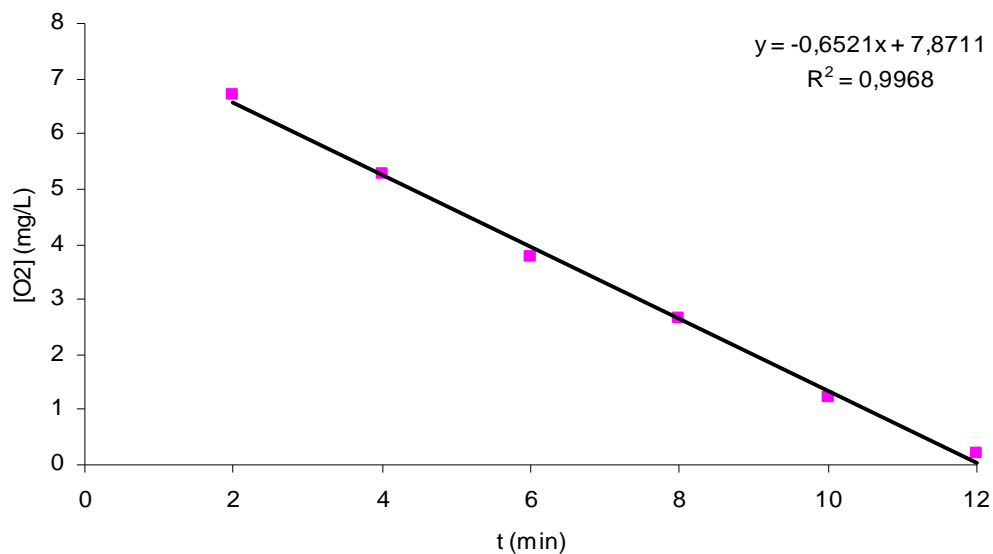


Figura F.25 – Evolução temporal da concentração de oxigênio dissolvido no ensaio E6.

Na Tabela F.17 apresentam-se os valores das constantes cinéticas de consumo de oxigênio, obtidos do declive das rectas dos ajustes lineares (Figuras F.9 – F.25).

Tabela F.17 – Valores das constantes cinéticas de consumo de oxigênio.

Ensaio	k (mg O <sub>2</sub> /L min)	k <sub>inoculo</sub> (mg O <sub>2</sub> /L min)	k <sub>real</sub> (mg O <sub>2</sub> /L min)
1	0,10		0,02
2	0,26		0,18
3	0,24		0,17
4	0,18		0,11
5	0,16		0,08
6	0,43		0,35
7	0,42		0,34
8	0,53	0,07	0,46
9	0,35		0,27
10	0,35		0,28
11	0,35		0,28
E1	0,25		0,17
E2	0,31		0,24
E3	0,12		0,04
E4	0,55		0,48
E5	0,16		0,09
E6	0,65		0,58



Nas Figuras F.26a e F.26b estão representados os espectros dos efluentes dos diversos ensaios do planeamento experimental após 30 minutos de oxidação química.

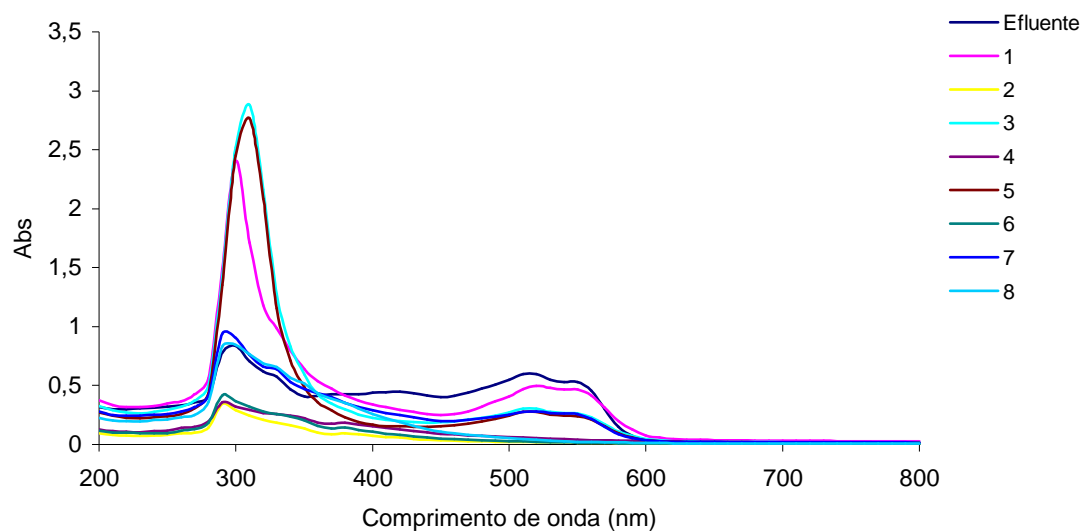


Figura F.26a – Espectros de UV/visível para cada ensaio do planeamento experimental.

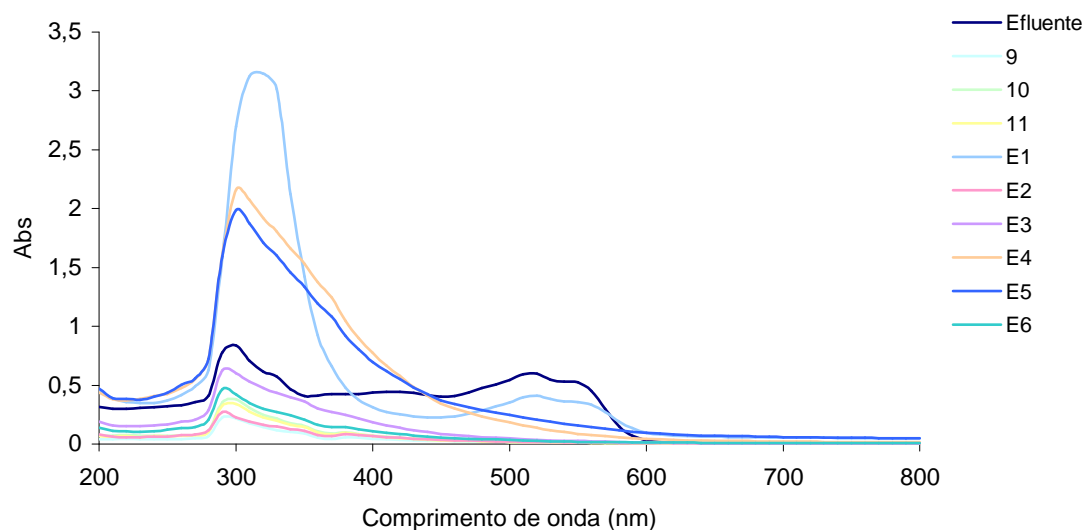


Figura F.26b – Espectros de UV/visível para cada ensaio do planeamento experimental (continuação).

# Apêndice G

## G Oxidação Biológica do Efluente Têxtil

### G.1 Tratamento Biológico do Efluente Têxtil em SBR

Na Tabela G.1 apresentam-se os resultados de absorvância a 520 nm, SST, SSV, COT e CBO<sub>5</sub>, assim como a velocidade de consumo de carbono, ao longo de cada ciclo de tratamento biológico do efluente têxtil tal e qual.

Tabela G.1 – Resultados obtidos de absorvância, SST, SSV, COD, CBO<sub>5</sub>, e velocidades de consumo de carbono para o efluente tal e qual.

Ciclo	ABS	SST (mg/L)	SSV (mg/L)	COD (mg C/L)	CBO <sub>5</sub> (mg O <sub>2</sub> /L)	r (mg C/g SSV h)
0	0,485	102,00	2,50	140,55	239,06	
1	0,104	66,25	2,37	556,50	581,81	
2	0,147	54,50		334,80	403,22	
3	0,361	69,75	1,58	245,60	300,95	
4	0,227	68,50		177,00	280,95	
5	0,188	63,00	1,11	166,10	248,85	
6	0,193	60,00		162,10	211,45	
7	0,157	59,00	1,24	157,60	206,93	
8	0,148	55,50		147,90	192,68	
9			1,37			
10						
11	0,126	60,25		127,10	176,51	
12	0,151	54,75	1,42	122,80	166,26	2,12
13	0,205	45,75	1,51	116,90	155,64	2,69
14	0,176	55,00	1,60	105,80	154,64	3,72
15	0,175	52,50	1,74	100,00	153,03	4,05

Na Figura G.1 apresenta-se o espectro do efluente de tingimento têxtil descarregado do SBR após cada ciclo do tratamento biológico.

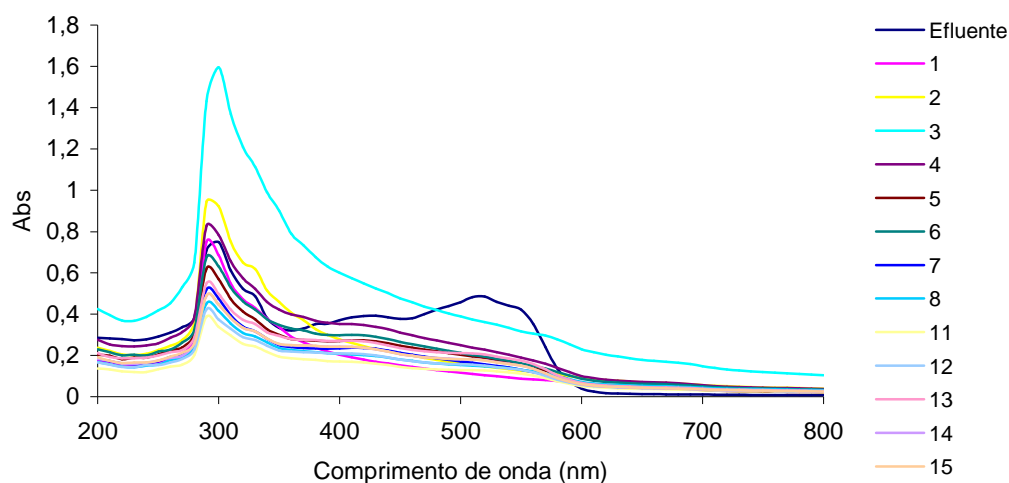


Figura G.1 – Espectro de UV/visível para o efluente têxtil após cada ciclo de tratamento biológico em SBR.

## G.2 Oxidação Química com Reagente de Fenton e Biológica em SBR do Efluente Têxtil

Nas Tabelas G.2 e G.3 apresentam-se os resultados obtidos no tratamento biológico do efluente pré-tratado com reagente de Fenton.

Tabela G.2 – Resultados obtidos no tratamento biológico do efluente pré-tratado nas condições da 1ª experiência.

Ciclo	ABS	SST (mg/L)	SSV (mg/L)	COD (mg C/L)	CBO <sub>5</sub> (mg O <sub>2</sub> /L)	r (mg C/g SSV h)
0	0,01	110,00	1,95	65,82	89,85	
1	0,19	91,50	1,70	97,70	129,75	
2	0,14	69,50	1,64	78,10	114,15	
3	0,08	77,50	1,76	72,30	90,93	0,15
4	0,04	87,00		64,34	72,34	
5	0,03	47,00		58,02	64,47	
6	0,02	51,50	1,84	57,64	59,34	0,99
7	0,02	26,25		55,11	53,50	
8	0,01	27,75	2,02	52,74	50,25	1,22
9	0,02	35,75		51,64	49,53	
10	0,01	33,75		50,14	48,13	
11	0,01	26,25	2,39	49,52	47,33	1,29
12	0,02	28,25		48,77	46,89	
13	0,02	22,75	2,62	47,72	46,35	1,32
14	0,02	22,25	2,86	46,00	45,68	1,25
15	0,02	22,25		45,32	45,43	

Tabela G.3 – Resultados obtidos no tratamento biológico do efluente pré-tratado nas condições da 2ª experiência.

Ciclo	ABS	SST (mg/L)	SSV (mg/L)	COD (mg C/L)	CBO <sub>5</sub> (mg O <sub>2</sub> /L)	r (mg C/g SSV h)
0	0,02	102,00	2,40	52,60	65,11	
1	0,03	41,60	2,24	26,20	31,23	2,12
2	0,03	55,80		23,19	27,26	
3	0,03	65,40	2,53	21,99	21,43	2,41
4	0,02	60,80		18,21	17,44	
5	0,02	67,00	2,62	18,08	13,04	2,27
6	0,01	53,80		17,49	11,01	
7	0,02	47,40	2,71	17,43	10,16	2,23
8	0,01	46,20		16,91	10,00	
9	0,01	61,40	2,96	17,21	9,82	2,18
10	0,01	49,40		15,53	9,65	
11	0,01	52,80	3,02	14,98	9,62	2,14
12	0,03	39,80		14,24	9,45	
13	0,03	47,00	3,17	12,94	9,56	2,14
14	0,01	52,20		12,77	9,64	
15	0,01	47,08		12,47	9,46	

Nas Figuras G.2 e G.3 encontram-se os espectros do clarificado descarregado do SBR no tratamento biológico, 1ª e 2ª experiências, respectivamente.

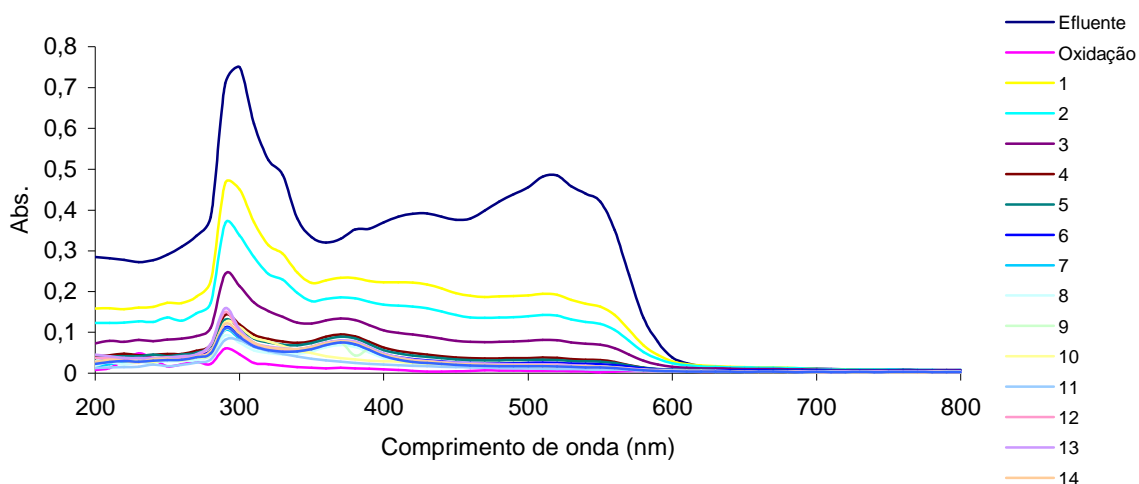


Figura G.2 – Espectro de UV/visível do efluente têxtil no final de cada ciclo após ter sido submetido a oxidação química e tratamento biológico na 1ª experiência.

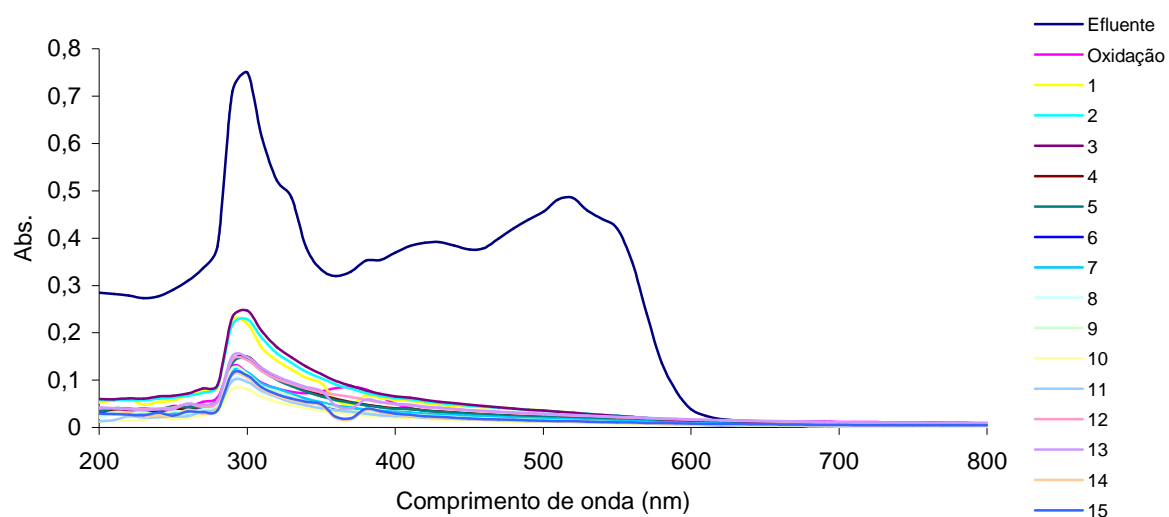


Figura G.3 – Espectro de UV/visível do efluente têxtil no final de cada ciclo após ter sido submetido a oxidação química e tratamento biológico na 2ª experiência.

# Apêndice H



## H Planeamento Experimental

Qualquer estudo experimental constitui frequentemente um problema de difícil e demorada resolução, dado o grande número de parâmetros e respectivas interacções que podem influenciar os resultados. A forma tradicional de optimização pode envolver a realização de experiências em que se variam os parâmetros isoladamente dentro de uma gama determinada de valores. A partir desta observação verifica-se a existência, ou não, de uma relação quantitativa entre cada variável, a resposta e o modelo matemático a que obedece (linear, quadrático, etc.). Contudo, este processo, além de ser ineficiente (pois requer observações separadas para cada variável), é incapaz de detectar interacções entre as variáveis e os seus efeitos na resposta final. Estas interacções podem conduzir a efeitos maiores ou menores do que aqueles que se verificam se as variáveis actuassem separadamente.

Assim sendo, existem vários modelos estatísticos que mostram como os dados podem ser analisados, aproveitando toda a informação, de forma a se conseguirem resultados satisfatórios.

O planeamento experimental tem como objectivo determinar, com um mínimo de esforço (ou seja, com um número reduzido de ensaios), os efeitos de cada factor e as suas interacções, dentro da gama de valores ensaiados. Além disso, os ensaios devem ser conduzidos de forma a reunir informação suficiente para decidir quantos e quais os factores e interacções que são significativos e se é ou não necessário considerar um modelo mais complexo (envolvendo um maior número de factores e interacções) a fim de descrever convenientemente o fenómeno em estudo. Para tal será necessário recorrer a técnicas estatísticas (análise de variância) (Barker, 1994). A fim de quantificar a variância da resposta é necessário fazer experimentação em pontos disseminados no domínio do problema, de tal forma que se obtenha a respectiva variância com o máximo de informação possível (Morgado, 1979).

No planeamento experimental, para determinar quais os parâmetros e/ou interacções que possuem efeito significativo começa-se por construir um algoritmo de Yates (Barker, 1994), resultando uma tabela com uma disposição padrão dos ensaios realizados para o desenho factorial. No caso de desenho factorial tipo  $2^3$ , coloca-se na primeira coluna da tabela os sinais negativos alternados com os positivos, na segunda coluna os pares de sinais negativos seguidos dos positivos, e na terceira coluna quatro sinais negativos sucedidos por quatro positivos (ver Tabela 3.2). Os sinais negativos e positivos fazem referência aos níveis -1 e +1, respectivamente, do plano experimental

a dois níveis, sendo -1/+1 o valor mínimo/máximo para cada variável no domínio estudado.

A análise estatística passa primeiramente por uma análise de variância (ANOVA) que avalia a adequabilidade do ajuste do modelo. A ANOVA subdivide a variação total nos resultados em duas componentes: a variação associada ao modelo e a variação associada ao erro experimental (Seguro et al., 1999). Se o valor associado ao modelo for grande quando comparado com o do erro experimental, diz-se que as mudanças nas respostas podem ser atribuídas só ao modelo e não se devem a erros aleatórios (Bursali et al., 2006). A comparação entre a variação associada ao modelo e o erro experimental é dado pelo valor de F que se calcula a partir das seguintes equações (Montgomery e Runger, 1999):

$$F = \frac{MMS_{\text{modelo}}}{MMS_{\text{erro}}} \quad (\text{H.1})$$

$$MMS_{\text{modelo}} = \frac{SS_{\text{modelo}}}{d.f._{\text{modelo}}} \quad (\text{H.2})$$

$$MMS_{\text{erro}} = \frac{SS_{\text{erro}}}{d.f._{\text{erro}}} \quad (\text{H.3})$$

As variáveis  $d.f._{\text{modelo}}$  e  $d.f._{\text{erro}}$ , acima indicadas, são os graus de liberdade do modelo e do erro experimental, respectivamente.  $SS_{\text{modelo}}$  representa o quadrado da soma dos desvios e é calculado a partir do algoritmo de Yates, ao passo que  $SS_{\text{erro}}$  representa o quadrado da soma dos desvios do erro e calcula-se com as réplicas no ponto central através da seguinte equação (Barker, 1994):

$$SS_{\text{erro}} = \sum_{\text{ponto central}} (Y_{C,i} - \bar{Y}_C)^2 \quad (\text{H.4})$$

em que

$Y_{C,i}$  – resposta do ensaio i no ponto central,  $\bar{Y}_C$  - média das resposta no ponto central.

Para avaliar se o valor do modelo é superior ao erro experimental, o valor de F do modelo tem que ser superior ao valor F de Fisher tabelado para os graus de liberdade do modelo e os graus de liberdade do erro, para um significado estatístico de 95%.

A probabilidade de F dá indicação da probabilidade da variação dos resultados ser devida a erros aleatórios (Segurola et al., 1999).

Para avaliar a adequabilidade do modelo também se usou o teste de ajuste do modelo. Este teste determina se o ajuste do modelo utilizado é adequado aos resultados obtidos. Se o teste de F para o modelo for significativo para um nível de 5% (isto é, probabilidade de F maior que 0,05), há uma evidência de que a falta de ajuste do modelo influencia a variação ocorrida na resposta (Rodríguez-Nogales et al., 2007).

O valor de  $R^2$  indica a correlação entre os dados experimentais e os valores dados pelo modelo (Rodríguez-Nogales et al., 2007).

Para determinar os coeficientes dos parâmetros com significado utilizou-se o teste t de Student. Assim, para avaliar quais os parâmetros e/ou interações que apresentam significado estatístico procedeu-se à comparação do valor de probabilidade de t com o nível de significância a 5%, ou seja, se o valor de probabilidade de t for inferior a 0,05 o respectivo parâmetro ou interação apresenta significado estatístico (Montgomery e Runger, 1999).